

**JP2000181002**

Publication Title:

Color photographic elements containing one equivalent coupler

Abstract:

A photographic recording element is disclosed containing in at least one dye image forming layer unit (a) a radiation-sensitive silver halide grains include tabular grains (1) having  $\{111\}$  major faces, (2) containing greater than 50 mole percent bromide, based on silver, and (3) accounting for greater than 50 percent total grain projected area, (b) a fragmentable electron donating sensitizer, (c) a water dispersible cationic starch peptizer, and (d) a one equivalent dye image providing coupler. Increased photographic speed is realized.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

*This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Patent Logistics, LLC*

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-181002

(P2000-181002A)

(43)公開日 平成12年6月30日(2000.6.30)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 C 1/035		G 0 3 C 1/035	H
1/04		1/04	
1/08		1/08	
7/00	5 1 0	7/00	5 1 0
7/30		7/30	
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 47 頁)			

(21)出願番号 特願平11-357669

(22)出願日 平成11年12月16日(1999.12.16)

(31)優先権主張番号 0 9 / 2 1 3 7 6 6

(32)優先日 平成10年12月17日(1998.12.17)

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー

アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ

チェスター, ステイト ストリート343

(72)発明者 ジョー エドワード マスカスキー

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14625,

ロチェスター, シアーウッド ドライブ

99

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 写真記録要素

(57)【要約】

【課題】 写真特性が従来のものよりも非常に向上した写真記録要素を提供する。

【解決手段】 支持体、並びに (a) 輻射線感受性ハロゲン化銀粒子、(b) ハロゲン化銀粒子の増感剤、

(c) ハロゲン化銀粒子の解こう剤、及び (d) 少なくとも1種の色素像提供カプラーを有する少なくとも1層の色素像生成層を含む写真記録要素であって、前記ハロゲン化銀粒子が、{111}主面を有し、銀量基準で臭化物50モル%超を含有し、そして総粒子投影面積の50%超を占めている平板状粒子を含み、増感剤が、フラグメント化可能な電子供与性増感剤を含み、解こう剤が、水分散性カチオン性デンプンであり、そして前記色素像提供カプラーが、1当量画像色素生成カプラーである写真記録要素。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 支持体、並びに

- (a) 輻射線感受性ハロゲン化銀粒子、
- (b) 前記ハロゲン化銀粒子のための増感剤、
- (c) 前記ハロゲン化銀粒子のための解こう剤、及び
- (d) 少なくとも1種の色素像提供カプラー

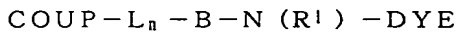
を有する少なくとも1つの色素像生成層ユニットを含んでなる写真記録要素であって、

前記輻射線感受性ハロゲン化銀粒子が、(1) {111} 主面を有し、(2) 銀量基準で臭化物50モル%超を含有し、そして(3) 総粒子投影面積の50%超を占めている平板状粒子を含み、

前記増感剤が、フラグメント化可能な電子供与性増感剤を含み、

前記解こう剤が、水分散性カチオン性デンプンであり、そして前記色素像提供カプラーが、1当量画像色素生成カプラーである写真記録要素。

【請求項2】 前記1当量画像色素生成カプラーが次式を満たす請求項1に記載の写真要素：



(上式中、

COUPは、画像色素生成カプラー部分であり、

DYEは、画像色素又は画像色素前駆体であり、

Bは、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(\text{S})-$ 、 $-\text{SC}(\text{O})-$ 、 $-\text{SC}(\text{S})-$ 、又は $-\text{OC}(=\text{NSO}_2\text{R})-$ であって、Rは置換又は非置換のアルキルもしくはアリール基であり、

Lは、結合基であり、

nは、0又は1であり、そしてR<sup>1</sup>は、アルキル又は芳香族基である)。

【請求項3】 透明フィルム支持体、並びに可視スペクトルの青、緑及び赤領域に対する露光量をそれぞれ記録するために、前記支持体上にコートされた青、緑及び赤記録層ユニットを含んでなる写真要素であって、少なくとも1つの記録層ユニットが請求項1に記載の乳剤を含有する写真要素。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はカラー写真に関する。具体的には、本発明は、輻射線感受性ハロゲン化銀乳剤を含有する層ユニットを有して色素像を生成するカラー写真要素に関する。

## 【0002】

【従来の技術】もっとも広く使用されている写真要素の形態は、1種以上のハロゲン化銀乳剤を含有するものである。通常、ハロゲン化銀乳剤は水性媒体中に個々の粒子の形態(微結晶)でハロゲン化銀を析出させることによって調製される。有機解こう剤を水性媒体中に導入して粒子を分散させる。種々の形態の親水性コロイドが解こう剤として有用であることがわかっているが、圧倒的

2

に多くのハロゲン化銀乳剤はゼラチン解こう剤を用いる。ゼラチン解こう剤を含めた従来の解こう剤の概要は、リサーチディスクロージャー (Research Disclosure)、389 巻、1996年、アイテム38957、I I。「ベヒクル、ベヒクル増量剤、ベヒクル状添加物及びベヒクル関連添加物」、A。「ゼラチン及び親水性コロイド解こう剤」に記載されている。リサーチディスクロージャーは、Kenneth Mason Publication Ltd., Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ, England によって出版されている。「ベヒクル」の用語には、ハロゲン化銀粒子が形成される際に、それらを分散させるのに用いる解こう剤並びに乳剤コーティング及び写真要素の処理溶液浸透性層に用いられるバインダーの両方を包含する。ゼラチン及びゼラチン誘導体は、通常、解こう剤とバインダーの両方の作用を行わせるために用いられる。

【0003】ハロゲン化銀写真の優位性の主たる原因となる特性は、ハロゲン化銀粒子の画像増幅能力である。ハロゲン化銀写真要素の像様露光時に、入射光子量はハロゲン化銀粒子に吸収される。光子が吸収されると、粒子のハロゲン化銀結晶格子構造の電子は、価電子帯エネルギーレベルからより高い伝導帯エネルギーレベルに昇格され、粒子の結晶格子内を移動することができる。いくつかの伝導帯電子がきわめて近接した結晶格子銀イオンによって捕捉されると、 $\text{Ag}^\circ$  原子のクラスターが生成され、これを、通常、潜像部位と称する。粒子の潜像部位は、粒子内の全体の銀イオンの $\text{Ag}^\circ$  への還元を触媒することができ、像様露光によって非常にすくない元の $\text{Ag}^+$  から $\text{Ag}^\circ$  への大きな増幅が創出される。現像液は、現像主薬(潜像を有するハロゲン化銀粒子を選択的に $\text{Ag}^\circ$  に還元できる還元剤)を含有する水溶液である。目に見える画像を生じさせるために、現像剤を含んだ水溶液に写真要素を接触させることを写真処理という。

【0004】所望の写真画像を得る際に多くのファクターが役割を果たすが、最も基本的なものは、使用する写真要素の感度である。その内在する増幅機構を備えたハロゲン化銀写真は、他の画像形成システムよりも非常に高い写真感度を示すが、その発端から現在に至るまで1世紀にもわたって、ハロゲン化銀写真において、より高い写真感度の探求が継続して行われている。写真要素の感度は、写真要素のサンプル部分を異なるレベルで露光し、そしてその後の写真処理画像濃度と相関させることによって測定する。縦軸として画像濃度(D)、横軸として露光量(E)の対数を取り特性曲線を作成する。典型的に、特性曲線は、露光量の増加に伴って推移する露光量の関数として、濃度変化を示さない部分(最小濃度、 $D_{\min}$ )から、さらに高い露光量に伴って推移する直線の特性曲線部分(即ち、 $\Delta D / \Delta E$ が一定)を生じることが多い増加する露光量の関数として濃度が増加す

3

る部分から、露光量が増加しても濃度が増加しない部分（最大濃度 $D_{\max}$ ）を有する。写真要素の感度は、通常、比較する要素において同じ濃度を生成するのに必要な $\log E$ の差として報告される。

【0005】ハロゲン化銀乳剤は、紫外から可視スペクトルの青領域内にわたる波長の光に対して固有の感度を有する。分光増感色素はハロゲン化銀粒子表面に吸着され、スペクトルのより長い部分まで感度を拡張する。分光増感色素の概要は、上述のリサーチディスクロージャー、アイテム38957、V.「分光増感及び減感」、A.「増感色素」に記載されている。分光増感剤の作用は、潜像形成のために、ハロゲン化銀粒子それ自体が捕獲できない波長の光量子を捕獲することである。

【0006】分光増感とは別個にハロゲン化銀の感度を高めるために、粒子表面を化学増感剤で処理する。化学増感剤の概要は、上述のリサーチディスクロージャー、アイテム38957、IV.「化学増感」に記載されている。

【0007】最近、ハロゲン化銀粒子をフラグメント化可能な電子供与（FED）増感剤と関連させることによって、写真感度のさらなる増強を達成できることがわかった。FED増感のメカニズムはまだ証明されていないが、一つのもっともな説明は次の通りである：上述したように、粒子内での光量子捕獲によって、価電子殻から伝導エネルギー帯へ電子昇格が起こるとき、共通損失因子（common loss factor）は再結合である。即ち、昇格した電子は、その電子もしくは別の電子の伝導帯への昇格によって生成した価電子殻のホールに単純に戻る。再結合が起きると、捕獲された光量子のエネルギーは潜像形成に寄与することなく散逸する。FED増感剤は電子を供与して光量子捕獲によって生じたホールを満たすことによって再結合を減らすと考えられる。従って、ホール部位に戻る伝導帯電子がより少なくなり、潜像形成に参加することができる電子がより多くなる。

【0008】FED増感剤がハロゲン化銀粒子に電子を供与するとき、フラグメント化して、カチオンと遊離基を生成する。この遊離基は、不對の価電子殻電子を有し、このため非常に不安定な単独の原子もしくは化合物である。この遊離基の酸化電位が $-0.7$ ボルトと等しいかもしくはこれよりもマイナスである場合、この遊離基は生成すると直ちに粒子中に第二の電子を注入して、その不對価電子殻電子を排除する。また、遊離基が粒子に電子を供給すると、明らかに、粒子内の単一の光量子の吸収が電子を伝導帯に昇格させ、後に残されたホールを満たす電子を供給するFED増感剤を励起して、これによってホール-電子再結合を減少させ、そして第二の電子を注入する。このように、FED増感剤は直接もしくは間接に潜像を形成するのに寄与する1つ以上の電子をハロゲン化銀に与える。

【0009】写真感度を高めるためのFED増感剤及び

4

その使用は、Farid等の米国特許第5,747,235号及び同5,747,236号明細書、並びに以下の通常に譲渡された出願：Lenhard等の米国特許出願第08/739,911号明細書（1998年10月30日出願）、並びにそれぞれ1998年6月25日出願の、Gould等の米国特許出願第09/118,536号明細書、Farid等の米国特許出願第09/118,552号及びAdin等の米国特許出願第09/118,714号に開示されている。

【0010】1982年にハロゲン化銀写真製品に平板状粒子乳剤が導入されるに伴って、写真感度の劇的な増大が始まった。平板状粒子は明らかに他の結晶面よりも大きな2つの平行主面を有し、少なくとも2のアスペクト比を有する粒子である。用語「アスペクト比」は、粒子の等価円直径（ECD）をその厚み（主面を隔てる距離）で割った比である。平板状粒子乳剤は、総粒子投影面積の50%超を平板状粒子が占めている乳剤である。Kofron等の米国特許第4,439,520号明細書には、化学増感され分光増感された高アスペクト比（平均アスペクト比 $>8$ ）の最初の平板状粒子乳剤が記載されている。最も一般的な使用形態では、平板状粒子乳剤は、主面が $\{111\}$ 結晶面にあり、銀量基準で50モル%超の臭化物を含有する平板状粒子を含む。平板状粒子乳剤の概要は、上述のリサーチディスクロージャー、アイテム38957、I.「乳剤粒子及びその調製」、B.「粒子形態」、特にサブパラグラフ（1）及び（3）に記載されている。

【0011】高臭化物 $\{111\}$ 平板状粒子乳剤の析出のための解こう剤としてカチオン性デンプンを用いることが、Maskaskyの米国特許第5,604,085号、5,620,840号、同5,667,955号、同5,691,131号、及び同5,733,718号明細書に教示されている。酸化されたカチオン性デンプンは、ゼラチン解こう剤よりも低い粘性レベルを示す利点がある。これが混合を容易にする。カチオン性デンプン解こう剤を用いて、同等レベルの化学増感剤で、より高い写真感度を達成することができる。あるいは、ゼラチン解こう剤を使用して得られる感度と同じ感度を、より低い析出及び／又は増感温度で達成することができ、これによって好ましくない粒子熟成を回避することができる。

【0012】ハロゲン化銀粒子が現像されると、露光された（未露光の反対）ハロゲン化銀粒子が現像主薬によって選択的に還元される。この反応の際、ハロゲン化銀が銀に還元され、現像主薬は酸化される。色素像を生成することが望ましい場合は、通常、現像主薬は発色現像主薬が選択され、発色現像主薬は、酸化に続いて、反応して画像色素発色団を完成する。画像色素を生成する最も一般的な経路は、画像色素生成カブラーとp-フェニレンジアミン発色現像主薬との反応であり、このp-フェニレンジアミンはアミン基の少なくとも1つが非置換

5

である。

【0013】1つもしくは2つのキノンジイミン分子（それぞれ、生成するために2つの酸化されたp-フェニレンジアミン発色現像主薬を要する）が画像色素生成カプラーと反応すると色素発色団形成が起きる。画像色素分子を形成するために、画像色素生成カプラーが2つのキノンジイミン分子を必要とする場合は、この画像色素生成カプラーは4当量カプラーと呼ばれる。なぜなら、画像色素の各分子を生じるためには、発色現像主薬の4つの分子が酸化されなければならないからである。2当量カプラーの画像色素生成カプラーは、現像条件下でアニオン性（例えば、ハロゲン）もしくは低pKa離脱基（例えば、フェノールもしくは複素環）を自発的に分割するカプラーであり、従って、画像色素分子を生成するためには一つのキノンジイミン分子と反応する。画像色素生成のこれらの機構は、教科書知識であり、The Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (John Wiley and Sons, New York, 1993; 6巻)のColor Photography topicに説明されている。

【0014】2当量画像色素生成カプラーを用いる場合よりも、4当量画像色素生成カプラーを用いる場合、現像される銀に対する生成される色素のモル比が小さいため、また、カラー写真要素の写真感度が基準色素濃度に到達するのに要する露光量差を測定することによって比較されるので、他の全ての点では同等な2当量画像色素生成カプラーを含有する写真要素は、4当量画像色素生成カプラーを含有する写真要素よりも高い画像形成感度を示す。この認識から1当量画像色素生成カプラーの研究なされた。

【0015】1当量画像色素生成カプラーは、画像色素分子を形成するのに1個だけキノンジイミン分子が必要とされるという点で、2当量画像色素生成カプラーと似ている。1当量画像色素生成カプラーは、カップリングの前に分割される離脱基それ自体が、カップリングによって生成される画像色素の分子に追加して画像色素の分子を供給するという点で、2当量画像色素生成カプラーと異なる。従って、2個のハロゲン化銀分子を銀に還元すると、酸化されたp-フェニレンジアミン発色現像主薬の2個の分子を生成し、そして1当量カプラーと反応して2個の画像色素分子を生成するキノンジイミンの分子1個を生成する。このように、理論（二次反応無効率を無視する）では、現像される銀と画像色素の1対1のモル比が存在する。1当量画像色素生成カプラー中の色素発色団含有離脱基によって課せられた独特の要件によって、その用途が限定されるので、2当量及び4当量構造が画像色素生成カプラーの圧倒的な主体をなす。1当量画像色素生成カプラーは、Mooberry等の米国特許第4,840,884号、同5,447,819号、及び同5,457,004号明細書に記載されている。

【0016】最近の20年間では、色素像改良カプラー

6

の導入に起因する色素像の増強が一般的となった。写真有用フラグメント、例えば、現像促進剤、現像抑制剤、漂白促進剤、漂白抑制剤、現像主薬（例えば、競争もしくは補助現像主薬）、銀錯化剤、定着主薬、トナー、硬膜剤、なめし剤、汚染防止剤、安定化剤、カブリ防止剤、競争カプラー、及び化学もしくは分光増感剤又は減感剤を、直ちにもしくは時間を合わせて放出するために、これらのカプラー（カブリング時に画像色素を生成しないことが多い）に頼ることができる。

【0017】カプラーの概要は、上述のリサーチディスクロージャー、アイテム38957、X、「色素像生成及び改良剤」、特に、B、「画像色素生成カプラー」、及びC、「画像色素改良剤」に記載されている。

【0018】

【課題を解決するための手段】支持体、並びに（a）輻射線感受性ハロゲン化銀粒子、（b）前記ハロゲン化銀粒子のための増感剤、（c）前記ハロゲン化銀粒子のための解こう剤、及び（d）少なくとも1種の色素像提供カプラーを有する少なくとも1つの色素像生成ユニットを含んでなる写真記録要素であって、前記輻射線感受性ハロゲン化銀粒子が、（1）{111}主面を有し、

（2）銀量基準で臭化物50モル%超を含有し、そして（3）総粒子投影面積の50%超を占めている平板状粒子を含み、前記増感剤が、フラグメント化可能な電子供与性増感剤を含み、前記解こう剤が、水分散性カチオン性デンプンであり、そして前記色素像提供カプラーが、1当量画像色素生成カプラーである写真記録要素。

【0019】カチオン性デンプン解こう剤の存在下で析出させ、フラグメント化可能な電子供与性（FED）増感剤で増感した高臭化物{111}平板状粒子乳剤と、ゼラチン解こう剤を含有すること以外は同じ乳剤とを比較すると、デンプン解膠した乳剤が、ゼラチン解膠した乳剤よりも非常に高い感度を示すことがわかった。FED増感剤を省略して比較を繰り返すと、デンプン解膠乳剤の場合、相対的に小さな感度利点が見られた。デンプン解膠された高臭化物{111}平板状粒子乳剤にFED増感剤を加えることによって、大きな感度利点が達成されたことは、全く予想外であった。この感度利点は、当該明細書並びに前述の出願I及びIIに報告されている。

【0020】さらに、本発明の写真要素は、1当量画像色素生成カプラーの導入に帰する画像形成感度の更なる増加を示す。1当量カプラーの離脱基によって供給される画像色素が、カップリングによって生成される色素発色団と同じくらいの吸光性であれば、1当量カプラーは、同じモル被覆量の2当量カプラーで生成される2倍の画像色素濃度を提供し、同じモル被覆量の4当量カプラーで生成される4倍の画像色素を提供する。しかし、カップリング反応によって生成される色素よりもさらに高い吸光性色素発色団を有するように離脱基を作ること

50

7

ができるので、同じモル被覆量に基づいて、さらに高い画像色素濃度が可能である。言い換えると、キノンジイミンとカプラーを反応させることによって色素発色団を生成するのとは対照的に、離脱基中に色素発色団を導入することによって提供されたさらに大きな構造上の自由度が、色素像光吸収の主部を占めることができる離脱基色素発色団の選択を可能にするのである。

【0021】2当量画像色素生成カプラーを用いて実現可能な同じ画像形成感度を、単に、望む場合は、1当量画像色素生成カプラーのモル被覆量を、同等の2当量画像色素生成カプラーを用いて色素像を生成するのに要するモル被覆量の半分よりさらに少なくすることができる。

【0022】

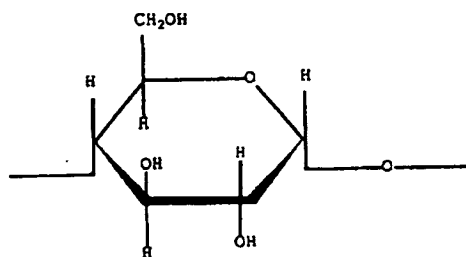
【発明の実施の形態】本発明は一般的に、少なくとも1つの色素像生成層ユニットに、フラグメント化可能な電子供与体(FED)増感され、カチオン性デンプン解膠された高臭化物{111}平板状粒子乳剤と、1当量画像色素生成カプラーとを含むカラー写真要素に適用することができる。高臭化物{111}平板状粒子乳剤は、総粒子投影面積の50%超が、{111}主面を有し銀量基準で50モル%超の臭化物を含有する平板状粒子で占められている乳剤である。

【0023】従来のカチオン性デンプンのいずれも解こう剤として用いることができる。「デンプン」の用語には、天然のデンプン、そして例えば、デキストリン化されたもの、加水分解されたもの、アルキル化されたもの、ヒドロキアルキル化されたもの、アセチル化されたものもしくは分別されたもの等の改良されたデンプン誘導体の両方を包含する。当該デンプンは、コーンスターチ、小麦デンプン、じゃがいもデンプン、タピオカデンプン、サゴデンプン、米デンプン、ろう質コーンスターチもしくは高アミロースコーンスターチ等のいずれの起源のものにもなることができる。

【0024】デンプンは、一般的に、2種類の構造的に異なる多糖類、 $\alpha$ -アミロース及びアミロペクチンからなる。両方とも、 $\alpha$ -D-グルコピラノース単位からなっている。 $\alpha$ -アミロースでは、 $\alpha$ -D-グルコピラノース単位は1, 4-直鎖ポリマーを形成する。この反復単位は次の形態をとる：

【化1】

(I)



8

【0025】アミロペクチンでは、反復単位の1, 4-結合に加えて、6位の鎖分枝(上記、 $-CH_2OH$ 基の部位のところ)もまたハッキリと見え、分枝鎖ポリマーを生じる。デンプン及びセルロースの反復単位は、それらの分子に全体的に異なる結合構成を与えるジアステレオ異性体である。 $\alpha$ アノマー(デンプンに見出され、上記式Iに見出される)は結晶可能で、そして隣接する分子の反復単位間にある程度の水素結合可能な(但し、セルロース及びセルロース誘導体の $\beta$ アノマー反復単位と同程度ではない)ポリマーを生じる。 $\beta$ アノマーによって形成されるポリマー分子は、隣接分子間に強い水素結合を示し、ポリマー分子の凝集を生じ、より大きな結晶傾向を生じる。強い分子間結合を好む置換基の配列(セルロース反復単位に見出される)を欠くと、デンプン及びデンプン誘導体はより容易に水に分散する。

【0026】本発明の実施に用いられる水分散性デンプンは、カチオン性である。即ち、水に分散すると、全体的に正の正味電荷を有する。一般的に、一つ以上のフリーヒドロキシル部位のところでのエステル化もしくはエーテル化によって、 $\alpha$ -D-グルコピラノース単位にカチオン性置換基を結合させることによって、デンプンを、通常カチオン性にする。反応性カチオン生成性試薬には一般的に、第一級、第二級、もしくは第三級アミノ基(使用を意図する条件下で、次にカチオン性形態にプロトン化されることができる)又は第四級アンモニウム、スルホニウムもしくはホスホニウム基が含まれる。

【0027】解こう剤として有用であるためには、カチオン性デンプンは水分散性でなければならない。多くのデンプンは、沸騰するまでの温度に加熱すると、短時間(例えば、5~30分)で水に分散する。また、高剪断ミキサーもデンプンの分散を促進する。カチオン性置換基が存在すると、デンプン分子の極性を高め、分散を促進する。当該デンプン分子は、少なくともコロイドレベルの分散を達成し、理想的には分子レベルに分散(即ち、溶解)される。

【0028】以下の特許文献に、本発明の意図する範囲内の水分散性カチオン性デンプンが記載されている(参照することにより、本明細書の内容とする)：

\*米国特許第2, 989, 520号明細書(Rutenberg等)、

米国特許第3, 017, 294号明細書(Meisel)、

米国特許第3, 051, 700号明細書(Elizer等)、

米国特許第3, 077, 469号明細書(Aszolos)、

米国特許第3, 136, 646号明細書(Eizer等)、

\*米国特許第3, 219, 518号明細書(Barber等)、

\*米国特許第3, 320, 080号明細書(Mazzarella等)、

米国特許第3, 320, 118号明細書(Black等)、

米国特許第3, 243, 426号明細書(Caesar)、

9

米国特許第3, 336, 292号明細書 (Kirby) 、  
 米国特許第3, 354, 034号明細書 (Jarowenko ) 、  
 米国特許第3, 422, 087号明細書 (Caesar) 、  
 \*米国特許第3, 467, 608号明細書 (Dishburger  
 等) 、  
 \*米国特許第3, 467, 647号明細書 (Beaninga  
 等) 、  
 米国特許第3, 671, 310号明細書 (Brown 等) 、  
 米国特許第3, 706, 584号明細書 (Cescato ) 、 10  
 米国特許第3, 737, 370号明細書 (Jarowenko  
 等) 、  
 \*米国特許第3, 770, 472号明細書 (Jarowenko  
 ) 、  
 米国特許第3, 842, 005号明細書 (Moser 等) 、  
 米国特許第4, 060, 683号明細書 (Tessler ) 、  
 米国特許第4, 127, 563号明細書 (Rankin等) 、  
 米国特許第4, 613, 407号明細書 (Huchette  
 等) 、  
 米国特許第4, 964, 915号明細書 (Blixt 等) 、 20  
 \*米国特許第5, 227, 481号明細書 (Tsai等) 、  
 及び  
 \*米国特許第5, 349, 089号明細書 (Tsai) 。  
 【0029】酸化されたカチオン性デンプンを用いるの  
 が好ましい。デンプンはカチオン性置換基を追加する前

(II)

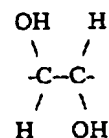
10

(上記\*印の特許文献) かもしれない後に酸化してもよい。これはデンプンを強酸化剤で処理することによって行われる。市販のデンプン誘導体の調製では、次亜塩素酸イオン ( $\text{ClO}^-$ ) もしくは過ヨウ素酸イオン ( $\text{IO}_4^-$ ) が、広範囲に用いられ研究されており、これが好ましい。通常、酸化剤対イオンを用いることができるが、好ましい対イオンは、ハロゲン化銀乳剤調製と完全に適合することができる、例えば、アルカリ及びアルカリ土類カチオン、最も一般的には、ナトリウム、カリウム又はカルシウムである。

【0030】酸化剤が $\alpha$ -D-グルコピラノース環を開環するとき、酸化部位は通常 $\alpha$ -D-グルコピラノース環を形成する2位と3位の炭素原子のところである。

【0031】この2位と3位の基：

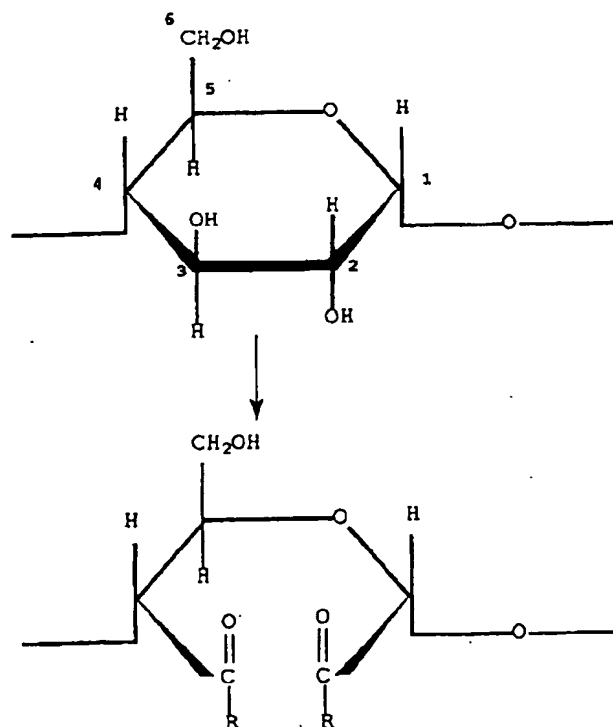
【化2】



が、通常、グリコール基として好ましい。前記グリコール基の炭素-炭素結合が次のように置き換わる：

【0032】

【化3】



(ここで、Rはアルデヒド基又はカルボキシル基を完成する原子団を表す)。

【0033】商業的用途では、デンプンの次亜塩素酸イオン酸化が最も広く用いられている。次亜塩素酸イオン

## 11

を少量用いてデンプンの不純物を改質する。これらの低レベルでは、デンプンの改質は最小限であり、 $\alpha$ -D-グルコピラノース反復単位それ自体よりも、末端にアルデヒド基を有するポリマー鎖にせいぜい作用するだけである。 $\alpha$ -D-グルコピラノース反復単位に作用する酸化レベルでは、次亜塩素酸イオンは、2位、3位そして6位に作用して、相対的に低い酸化レベルでアルデヒド基を形成し、相対的に高い酸化レベルでカルボキシル基を形成する。酸化は緩酸性～アルカリ性pH（例えば、 $>5 \sim 11$ ）で行われる。酸化反応は発熱性であり、反応混合物を冷却することを要する。45℃未満の温度を維持するのが好ましい。次亜臭素酸塩酸化剤を用いても、次亜塩素酸塩と同じ結果が得られことがわかっている。

【0034】次亜塩素酸塩酸化は、臭化物イオンの存在によって触媒される。通常、ハロゲン化銀乳剤は、偶発的な銀イオン還元（カブリ）を避けるために、理論量より過剰のハロゲン化物の存在下で析出されるので、高臭化物ハロゲン化銀乳剤の分散媒体中で、臭化物イオンは普通に得られる。従って、酸化工程を実施する前に、デンプンに、高臭化物〔111〕平板状粒子乳剤に有用であるといわれる濃度（例えば、最大3.0のpBr）で臭化物を加えることが、特に考えられる。

【0035】Cescatoの米国特許第3,706,574号明細書（参照することにより、本明細書の内容とする）には、カチオン性デンプンの次亜塩素酸塩酸化の技法が開示されている。次亜塩素酸ナトリウムの代わりに、亜臭素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウム、及び次亜塩素酸カルシウムが挙げられている。デンプンの次亜塩素酸塩酸化の別法は、次の文献に開示されている：R.L. Whistler、E.G. Linke及びS. Kazeniacの、「Action of Alkaline Hypochlorite on Corn Starch Amylose and Methyl 4-O-Methyl-D-glucopyranosides」、Journal Amer. Chem. Soc., 78巻, 4704-9頁(1956)；L. Whistler及びR. Schweigerの、「Oxidation of Amylopectin with Hypochlorite at Different Hydrogen Ion Concentrations, Journal Amer. Chem. Soc., 79巻, 6460-6464頁(1957)；J. Schmorak, D. Meizler及びM. Lewinの「A Kinetic Study of the Mild Oxidation of Wheat Starch by Sodium Hypochlorite in the Alkaline pH Range」、Journal of Polymer Science, XLIX巻, 203-216頁(1961)；J. Schmorak及びM. Lewin, 「The Chemical and Physico-chemical Properties of Wheat Starch with Alkaline Sodium Hypochlorite」、Journal of Polymer Science: Part A, 1巻, 2601-2620頁(1963)；K.F. Patel, H.U. Mehta及びH.C. Srivastavaの、「Kinetics and Mechanism of Oxidation of Starch with Sodium Hypochlorite」、Journal of Applied Polymer Science, 18巻, 389-399頁(1974)；R.L. Whistler, J.N. Bemiller及びE.F. Paschallの、Starch: Chem

## 12

istry and Technology, X章, Starch Derivatives: Production and Uses, II. Hypochlorite-Oxidized Starches, 315-323頁, Academic Press, 1984；並びにO.B. Wurzburgの、Modified Starches: Properties and Uses, III. Oxidized or Hypochlorite-Modified Starches, 23-28頁及び245-246頁, CRC Press (1986)。

【0036】次亜塩素酸塩酸化は通常可溶性塩を用いて行われ、M.E. McKillican及びC.B. Purvesの、「Estimation of Carboxyl, Aldehyde and Ketone Groups in Hypochlorous Acid Oxystarches」、Can. J. Chem., 312-321巻(1954)に記載されているように、別法として遊離酸を用いることもできる。

【0037】選択性が高いことが知られているので、過ヨウ素酸塩酸化剤が特に重要である。過ヨウ素酸塩酸化剤は、顕著な酸化もなく6位の炭素原子のところで上述の式(II)に示す反応によってジアルデヒドデンプンを生じる。次亜塩素酸塩酸化とは異なり、過ヨウ素酸塩酸化はカルボキシル基を生成せず、6位のところの酸化を生じない。Mehlretterの米国特許第3,251,826号明細書（参照することにより本明細書の内容とする）は、過ヨウ素酸を用いて、実質的にカチオン形態に改質されたジアルデヒドデンプンを生成することを開示する。また、Mehlretterは、酸化剤として用いる、過ヨウ素酸及び塩素の可溶化塩を開示する。さらに、デンプンの過ヨウ素酸塩酸化の技法は、次の文献に記載されている：V.C. Bany及びP.W.D. Mitchellの、「Properties of Periodate-oxidized Polysaccharides. Part II. The Structure of some Nitrogen-containing Polymers」、Journal Amer. Chem. Soc., 1953, 3631-3635頁；P.J. Borchert及びJ. Mirzaの、「Cationic Dispersions of Dialdehyde Starch I. Theory and Preparation」、Tappi, 47巻, No. 9, 525-528頁(1964)；J.E. McCormickの、「Properties of Periodate-oxidized Polysaccharides. Part VII. The Structure of Nitrogen-containing Derivatives as deduced from a Study of Monosaccharide Analogues」、Journal Amer. Chem. Soc., 2121-2127頁(1966)；並びにO.B. Wurzburgの、Modified Starches: Properties and Uses, III. Oxidized or Hypochlorite-Modified Starches, 28-29頁, CRC Press (1986)。

【0038】電気分解によるデンプン酸化は、F.F. Farley及びR.M. Hixonの、「Oxidation of Raw Starch Granules by Electrolysis in Alkaline Sodium Chloride Solution」、Ind. Eng. Chem., 34巻, 677-681頁(1942)に開示されている。

【0039】使用する酸化剤の選定によっては、1種以上の可溶性塩を酸化工程で放出することができる。可溶性塩もしくは対応する可溶性塩は、ハロゲン化銀析出時に通常存在するものと同じであって、ハロゲン化銀の析出前に、この可溶性塩を酸化されたデンプンと分離する



13

必要はない。もちろん、通常の分離技法を用いて、析出前に可溶性塩を酸化されたデンプンと分離することも可能である。例えば、粒子析出時に存在することが望ましい過剰のハロゲン化物イオンを除くことも行われる。酸化されたカチオン性デンプン粒子から溶質と溶解塩とを単にデカントする方法が、簡単な別法である。溶解しない条件下で酸化されたカチオン性デンプンを洗浄することも好ましい別法である。酸化されたカチオン性デンプンが、酸化時に溶液に分散される場合であっても、酸化されたカチオン性デンプンと酸化の可溶性塩副生成物との間には分子サイズに大きな差があるので、通常の限外濾過技法を用いて分離することができる。

【0040】酸化によって形成されるカルボキシル基は、 $-C(O)OH$ の形態をとるが、必要ならば、カルボキシル基はさらに処理されて $-C(O)OR'$ の形態（ここで、 $R'$ は塩もしくはエステルを形成する原子団を表す）をとることができる。エステル化によって加えられる有機部分は、好ましくは炭素原子数1～6個、最適には炭素原子数1～3個を有する。

【0041】考えられる最小の酸化の程度は、デンプンの粘性を低下させるのに必要な程度である。デンプン分子の $\alpha$ -D-グルコピラノース環の開環によって、直鎖の反復単位の螺旋構造を分解し、溶液の粘性を低下させる。平均して、デンプン重合体当たり少なくとも1つの $\alpha$ -D-グルコピラノース反復単位を酸化工程で開環することが考えられる。重合体当たり開環された $\alpha$ -D-グルコピラノースが2～3個程度で、デンプン重合体の能力に十分影響を与え、線状螺旋構造を維持する。酸化によってグルコピラノース環の少なくとも1%が開環されることが好ましい。

【0042】好ましい目標は、酸化によってカチオン性デンプの粘性を、ハロゲン化銀析出に用いられるデンプン濃度で、水の粘性の4倍（400%）未満に低下させることである。この粘性低下の目標は、さらに低い酸化度で達成できるが、 $\alpha$ -D-グルコピラノース反復単位の最大90%のデンプン酸化が報告されている（上述のWurzburgの特許明細書、29頁）。一般的な従来の酸化開環の割合は、 $\alpha$ -D-グルコピラノース反復単位の3～50%の範囲である。

【0043】水分散性カチオン性デンプンは、高臭化物【111】平板状粒子の析出時（核生成及び粒子成長、又は粒子成長時）に存在する。従来のゼラチン解こう剤を全部この水分散性カチオン性デンプンと取り替えて析出を行うのが好ましい。従来のゼラチン解こう剤を選択されたカチオン性デンプン解こう剤に代える際には、選択された解こう剤の濃度及び添加の時期（複数でもよい）は、ゼラチン解こう剤を用いる場合のものに対応することができる。

【0044】さらに、乳剤析出が、選択された解こう剤のさらに高い濃度でも許容できることは予想外であっ

14

た。例えば、乳剤析出から化学増感の工程に必要な選択された全ての解こう剤を、粒子核生成の前に反応容器に入れることができることがわかった。このことは、平板状粒子析出が開始した後に、解こう剤を注入する必要がないという利点を有する。選定された解こう剤が、析出される銀1モル当たり1～500g（最も好ましくは、5～100g）で平板状粒子核生成の前に反応容器内に存在することが、一般的に好ましい。

【0045】極端な場合には、Mignotの米国特許第4, 334, 012号明細書（参照することにより本明細書の内容とする）に記載されているように、粒子核生成時に必要な解こう剤が存在せず、必要ならば、選択された解こう剤の添加を、粒子成長が解こう剤を実際に必要とする時点に進行するまで延期して、平板状粒子凝集を避けることも、もちろん知られている。

【0046】平板状粒子成長完了までの高臭化物【111】平板状粒子乳剤調製の手順は、従来のゼラチン解こう剤を選ばれた解膠剤と置き換えることが必要なだけである。以下の高臭化物【111】平板状粒子乳剤析出操作（参照することにより本明細書の内容とする）が、上記検討の選ばれた解こう剤改良を条件として、本発明の実施に有用であると考えられる：米国特許第4, 414, 310号明細書（Daubendiek等）、米国特許第4, 425, 426号明細書（Abbott等）、米国特許第4, 434, 226号明細書（Wilgus等）、米国特許第4, 435, 501号明細書（Maskasky）、米国特許第4, 439, 520号明細書（Kofron等）、米国特許第4, 433, 048号明細書（Solberg等）、米国特許第4, 504, 570号明細書（Evans等）、米国特許第4, 647, 528号明細書（Yamada等）、米国特許第4, 672, 027号明細書（Daubendiek等）、米国特許第4, 693, 964号明細書（Daubendiek等）、米国特許第4, 665, 012号明細書（Sugimoto等）、米国特許第4, 672, 027号明細書（Daubendiek等）、米国特許第4, 679, 745号明細書（Yamada等）、米国特許第4, 693, 964号明細書（Daubendiek等）、米国特許第4, 713, 320号明細書（Maskasky）、米国特許第4, 722, 886号明細書（Nottorf）、米国特許第4, 755, 456号明細書（Sugimoto）、米国特許第4, 775, 617号明細書（Goda）、米国特許第4, 797, 354号明細書（Saitou等）、

【0047】米国特許第4, 801, 522号明細書（Ellis）、米国特許第4, 806, 461号明細書（Ikeda等）、米国特許第4, 835, 095号明細書（Ohashi等）、米国特許第4, 835, 322号明細書（Makino等）、米国特許第4, 914, 014号明細書（Daubendiek等）、米国特許第4, 962, 015号明細書（Aida等）、米国特許第4, 985, 350号明細書（Ikeda等）、米国特許第5, 061, 609号明細書

15

書 (Piggin等)、米国特許第5, 061, 616号明細書 (Piggin等)、米国特許第5, 147, 771号明細書 (Tsaur等)、米国特許第5, 147, 772号明細書 (Tsaur等)、米国特許第5, 147, 773号明細書 (Tsaur等)、米国特許第5, 171, 659号明細書 (Tsaur等)、米国特許第5, 210, 013号明細書 (Tsaur等)、米国特許第5, 250, 403号明細書 (Antoniades等)、米国特許第5, 272, 048号明細書 (Kim等)、米国特許第5, 310, 644号明細書 (Delton)、米国特許第5, 314, 793号明細書 (Chang等)、米国特許第5, 334, 469号明細書 (Sutton等)、米国特許第5, 334, 495号明細書 (Black等)、米国特許第5, 358, 840号明細書 (Chaffee等)、及び米国特許第5, 372, 927号明細書 (Delton)。

【0048】作成される高臭化物超薄 {111} 平板状粒子乳剤は、銀量基準で、好ましくは少なくとも70モル%、最適には少なくとも90モル%の臭化物を含有する。臭化銀、ヨウ臭化銀、塩臭化銀、ヨウ塩臭化銀、及び塩ヨウ臭化銀平板状粒子乳剤が具体的に企図される。塩化銀と臭化銀は、全ての割合において平板状粒子を形成するが、塩化物が銀量基準で30モル%以下の濃度で存在するのが好ましい。ヨウ化物は、平板状粒子析出のために選ばれた析出条件下でその溶解度限界まで平板状粒子中に存在することができる。

【0049】通常の析出条件下で、ヨウ化銀を銀量基準で最大約40モル%にわたる濃度で平板状粒子に導入することができる。ヨウ化物濃度は銀量基準で20モル%未満であるのが一般的に好ましい。典型的には、ヨウ化物濃度は銀量基準で10モル%未満である。迅速処理 (例えば、放射線写真で、普通に行われる) を容易にするために、ヨウ化物濃度が銀量基準で4モル%未満に制限することが好ましい。銀量基準で0.5モル%程度の低いヨウ化物濃度で著しい写真上の利点を達成することができるが、銀量基準で少なくとも1モル%のヨウ化物濃度が好ましい。

【0050】高臭化物 {111} 平板状粒子乳剤は、従来のいずれの平均粒子ECDを示してもよく、最大10 $\mu$ mにわたり、これは写真実用性に適合する最大平均粒径として一般的に受け入れられている。実際、本発明の平板状粒子乳剤は、典型的に、0.2~7.0にわたる平均ECDを示す。平板状粒子厚は、典型的に、0.03~0.3 $\mu$ mにわたる。青記録の場合、幾分厚い粒子 (最大0.5 $\mu$ m) を用いることができる。マイナス青 (赤及び/もしくは緑) 記録の場合、薄い (<0.2 $\mu$ m) 平板状粒子が好ましい。

【0051】一般的に、平板状粒子乳剤の平均アスペクト比もしくは平板状態が増加すると、平板状粒子が乳剤に与える利点が増加する。平均平板状粒子厚が薄くなるにつれて、アスペクト比 (ECD/t) 及び平板状態

16

(ECD/t<sup>2</sup>) の両方は増加する。従って、平板状粒子の厚みを写真用途の可能性いっぱいまで最も薄くすることが求められる。特定用途の禁止が無い場合、0.3 $\mu$ m未満 (好ましくは、0.2 $\mu$ m未満、そして最適には0.07 $\mu$ m未満) の厚みを有し、総粒子投影面積の50%超 (好ましくは、少なくとも70%、そして最適には少なくとも90%) を占める平板状粒子が、5より大きく、最も好ましくは8より大きい平均アスペクト比を示すことが、一般的に好ましい。平板状粒子平均アスペクト比は、100、200までもしくはそれ以上にもわたることができるが、典型的には、12~80の範囲である。25を超える平板状態が一般的に好ましい。

【0052】カチオン性デンプンの存在下で析出される高臭化物 {111} 平板状粒子乳剤は、以下の文献に開示されている (参照することにより、本明細書の内容とする) : 米国特許第5, 604, 085号、同5, 620, 840、同5, 667, 955号、同5, 691, 131号、及び同5, 733, 718号明細書。

【0053】上記引用の特許明細書及び上記リサーチディスクロージャー、アイテム38957、セクションI、

「乳剤粒子及びその調製」、D. 「粒子改良条件及び調整」、パラグラフ (3)、(4)、及び (5) に記載されるように、その析出時にこの平板状粒子中に通常のドーパントを導入することができる。リサーチディスクロージャー、第367巻、1994年11月、アイテム36736、及び01m等の米国特許第5, 576, 171号明細書に記載されるように、その平板状粒子に浅い電子トラップ (SET) 部位を提供するドーパントを導入することが特に考えられる。

【0054】析出プロセス時にこの平板状粒子上に銀塩をエピタキシャルに成長させることも認められる。平板状粒子の辺及び/又はコーナーへのエピタキシャル付着は、Maskaskyの米国特許第4, 435, 501号明細書並びにDaubendiek等の5, 573, 902号及び同5, 576, 168号明細書 (参照することにより、本明細書の内容とする) によって、特に教示される。

【0055】ホスト平板状粒子上へのエピタキシーは、それ自体増感剤としてはたらくことができるが、本発明の乳剤は、ゼラチン解こう剤無しに、貴金属、中間カルコゲン及び還元化学増感技法の一つもしくは組合せを用いて化学増感すると、エピタキシーを用いても用いなくても予想外の感度増強を示す。これらの技法による通常の化学増感、上記リサーチディスクロージャー、アイテム38957、セクションIV「化学増感」に概括されている。貴金属 (典型的に、金) 及び中間カルコゲン (典型的に、イオウ) の少なくとも1つを用いることが好ましく、写真用途用の本発明の乳剤調製では双方の組合せることが最も好ましい。カチオン性デンプン解こう剤を用いると、化学増感に関してめざましい利点を実現することができる。同等の化学増感レベルで、カチオン性デ

17

ンブン解こう剤を用いて、より高い写真感度を実現することができる。同等の写真感度を求めようとする場合、ゼラチン無しでカチオン性デンブン解こう剤は、より少ない量の化学増感剤の使用を可能にし、良好なインキュベーション保存を提供する。化学増感剤の量を変えないままの場合は、より低い析出及び／又は増感温度で、ゼラチン解こう剤を用いて得られる感度と同じ感度を実現することができ、これによって、好ましくない粒子熟成を避けることができる。

【0056】乳剤析出と化学増感との間、ゼラチンもしくはゼラチン誘導体を乳剤に添加する前に好ましくは完了する工程で、可溶性反応副生物（例えば、アルカリ及び／又はアルカリ土類カチオン並びに硝酸塩アニオン）を除去するために乳剤を洗浄することが通常実施される。必要ならば、米国特許第4,334,012号(Mignot)明細書に教示されるように、析出時に限外濾過を用いて乳剤洗浄を乳剤析出と組み合わせることができる。あるいは、リサーチディスクロージャー、102巻、1972年10月、アイテム10208; Hagemeyer等のリサーチディスクロージャー、131巻、1975年3月、アイテム13122; Bonnet等のリサーチディスクロージャー、135巻、1975年7月、アイテム13577; Berg等のドイツ国OLS第2,436,461号; 及びBoltonの米国特許第2,495,918号明細書に記載されるように、析出後かつ化学増感前にダイア濾過による乳剤洗浄を、半透膜を用いて実施することができ、あるいは、Maleyの米国特許第3,782,953号及びNobleの同2,827,428号明細書に記載されるように、イオン交換樹脂を用いて乳剤洗浄を実施することができる。イオン除去は本来的により小さい分子量の溶質イオンを除去するのみに限定されるので、これらの技法による洗浄では、選ばれた解膠剤を除去する可能性はない。

【0057】化学増感の具体的に好ましい手法では、ミドルカルコゲン（典型的にはイオウ）及び貴金属（典型的には金）化学増感剤を組み合わせたイオウ含有熟成剤の組合せを用いる。考えられるイオウ含有熟成剤には、米国特許第3,271,157号明細書(McBride)、米国特許第3,574,628号明細書(Jones)及び米国特許第3,737,313号明細書(Rosencrantz等)で説明されているチオエーテルのような、チオエーテル類が含まれる。好ましいイオウ含有熟成剤は、米国特許第2,222,264号明細書(Nietz)、米国特許第2,448,534号明細書(Lowe等)及び米国特許第3,320,069号明細書(Illingsworth)で説明されているチオシアネート類である。好ましい種類のミドルカルコゲン増感剤は、米国特許第4,749,646号明細書(Herz等)及び第4,810,626号明細書(Herz等)に開示されている種類のテトラ置換されたミドルカルコゲン尿素である。

【0058】好ましい化合物には、下式で表されるもの

10

20

30

40

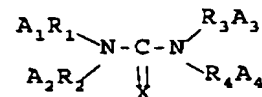
50

18

が含まれる:

【化4】

(III)

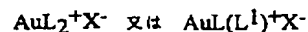


(式中、Xはイオウ、セレンもしくはテルルであり; R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>の各々は独立してアルキレン、シクロアルキレン、アルカリーレン、アラルキレンもしくは複素環式アリーレン基を表すか、結合している窒素原子と一緒に、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>もしくはR<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>は、5〜7員の複素環を完成することができ;そしてA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>及びA<sub>4</sub>の各々は独立して水素もしくは酸基を含んでなる基を表すことができるが、A<sub>1</sub>R<sub>1</sub>〜A<sub>4</sub>R<sub>4</sub>の少なくとも一つは、炭素数1〜6の炭素鎖を介して尿素有の窒素に結合される酸基を含有する)。Xは、好ましくはイオウであり、A<sub>1</sub>R<sub>1</sub>〜A<sub>4</sub>R<sub>4</sub>は、好ましくはメチルもしくはカルボキシメチル(但し、カルボキシ基は酸型でも塩型でもよい)である。具体的に好ましいテトラ置換されたチオ尿素増感剤は、1,3-ジカルボキシメチル-1,3-ジメチルチオ尿素である。

【0059】好ましい金増感剤は、米国特許第5,049,485号明細書(Deatone)に開示されている金(I)化合物である(参照することにより本発明の内容とする)。これらの化合物には、下式で表される化合物が含まれる:

【化5】

(IV)



(式中、Lはメソイオン化合物であり; Xはアニオンであり;そしてL<sub>1</sub>はルイス酸供与体である)。

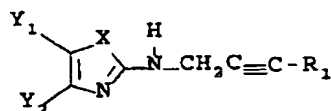
【0060】本発明のもう一つの好ましい形態では、イオウ増感剤(例えば、式IIIのもの)、及び／又は金増感剤(例えば、式IVのもの)、Lok等の米国特許第4,378,426号及び同4,451,557号明細書に記載される(参照することにより本明細書の内容とする)2-[N-(2-アルキニル)アミノ]-メタールカルコアゾール類を、単独もしくは組み合わせて用いることが考えられる。

【0061】好ましい2-[N-(2-アルキニル)アミノ]-メタールカルコアゾール類は次式によって表すことができる:

【化6】

19

(V)

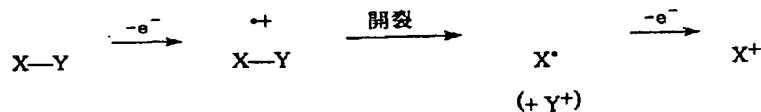


(式中、X=O、S、Se；R<sub>1</sub>=(V a) 水素又は (V b) アルキルもしくは置換されたアルキル又はアリールもしくは置換されたアリール；そしてY<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>は、独立して、水素、アルキル基もしくは芳香族核を表すか、又は一緒になって、炭素、酸素、セレン、及び窒素原子から選ばれる原子を有する芳香環もしくは脂環式環を完成するのに必要な原子団を表す)。

【0062】式(V)化合物は、化学増感を生じる加熱工程(仕上げ)時に存在すると、一般的に有効である

(V b形態は、非常に大きな感度利得及び格別の潜像安定性を与える)。フラグメント化可能な電子供与性増感剤は、従来の化学増感剤の1種、いくつか、又は全部の代わりに用いるか、または、これらと組み合わせて用いるとさらに高い感度を提供する。化学増感を達成するために、高温で一定時間乳剤を保持することが、ゼラチン解こうされる乳剤を化学増感する場合は、普通に行われる。増感剤がフラグメント化しないで高温に耐えるほど十分に安定な場合は、FED増感剤を加熱前に添加してもよい。しかし、従来の化学増感を達成するために加熱工程を企図する場合は、加熱工程の終わりにFED増感剤を添加するのが好ましい。本発明の大きな利点の一つは酸化されたカチオン性デンプン解膠乳剤を、上記式(I I I)、(I V)及び(V)のような従来の増感剤を用いて、より低い温度で効率よく化学増感できることである。

【0063】例えば、対応するゼラチン解膠乳剤の増感に要する温度よりも低い温度で、化学増感を達成することができる。40℃未満の温度で加熱して、酸化カチオン性デンプン解膠された平板状粒子乳剤の化学増感を達成することができる。従って、FED増感剤を、従来の他の化学増感剤の添加の前、添加時、もしくは添加後に



X-Yの酸化電位が1.4ボルト又はそれよりマイナスである場合に、化合物X-Yから電子放出が起きる。X<sup>+</sup>が-0.7ボルト又はそれよりマイナスである場合に遊離基X<sup>•</sup>からの電子放出が起きる。

【0068】X-Yの構造上の特色を、二つの部分(即ち、フラグメントX及びフラグメントY)の特徴で規定する。フラグメントXの構造上の特徴が、X-Y分子の酸化電位及びラジカルX<sup>•</sup>の酸化電位を決定するのに対

20

加えることができる。

【0064】Farid等の米国特許第5,747,235号及び同5,747,236号明細書；Lenhard等の米国特許出願第08/739,911号明細書(1996年10月30日出願)；Gould等の米国特許出願第09/118,536号明細書、Farid等の米国特許出願第09/118,552号明細書、及びAdin等の米国特許出願第09/118,714号明細書(いずれも、1998年6月25日出願)(参照することにより本発明の内容とする9に開示されているタイプのフラグメント化可能な電子供与性(FED)増感剤が、本発明の実施において特に考えられる。

【0065】これらのFED増感剤は、式X-Y'を満たし、X-Y'は増感剤全体を構成するか、増感剤の部分-X-Y'を構成する。ここで、Xが電子供与性化合物部分であり、Y'がプロトン又は離脱基Yであり、そして、(1)X-Y'が、0と1.4Vとの間の酸化電位を有し、(2)X-Y'の酸化形態が結合開裂反応を受けて、ラジカルX<sup>•</sup>及び離脱フラグメントY'を生じ、そして必要に応じて、(3)ラジカルX<sup>•</sup>は、酸化電位≤-0.7V(即ち、-0.7Vに等しいか、さらにマイナスである)を有する。本発明の好ましい態様では、Y'はプロトンであり、塩基B<sup>-</sup>はXに直接又は間接に共有結合されている。

【0066】基準(1)及び(2)に適合するが、

(3)に適合しない化合物は、一つの電子を供与することができ、本明細書では、フラグメント化可能な1電子供与性化合物と称する。三つの基準全てに適合する化合物は、二つの電子を供与することができ、本明細書では、フラグメント化可能な2電子供与性化合物と称する。本明細書では、酸化電位を飽和カロメル参照電極に対する電位を表す「V」として報告する。

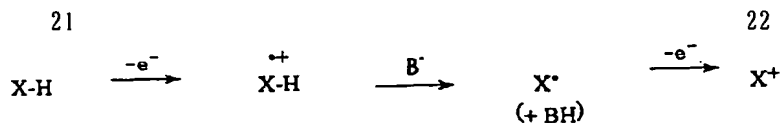
【0067】Y'がYである本発明の好ましい態様では、次の式は、X-Yが酸化及びフラグメント化を受けて、好ましい形態でさらに酸化を受けるラジカルX<sup>•</sup>生成するとき起きると思われる反応を示す。

【化7】

し、X及びYフラグメントの両方は、酸化された分子X-Y<sup>+</sup>のフラグメント化速度に影響を与える。

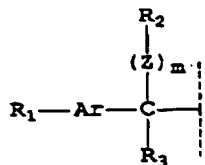
【0069】Y'がHである本発明の好ましい態様では、次の式は、化合物X-Hが酸化及び塩基B<sup>-</sup>への脱プロトン化を受けて、好ましい形態でさらに酸化を受けるラジカルX<sup>•</sup>生成するとき起きると思われる反応を示す。

【化8】

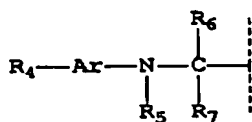


【0070】好ましいX基は、次の一般式を有する：

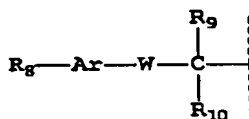
【化9】



(VI)

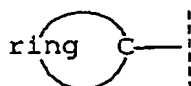


(VII)



(VIII)

又は



(IX)

水素原子又は非置換もしくは置換されたアルキル基を表すために、記号「R」（添字の無いR）を本明細書の全ての構造式で用いる。

【0071】構造式（IV）では、

m: 0, 1;

Z: O, S, Se, Te;

Ar: アリール基（例えば、フェニル、ナフチル、フェナントリル、アントリル）；又は複素環式基（例えば、ピリジン、インドール、ベンゾイミダゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、チアジアゾール、等）；

R<sub>1</sub>: R, カルボキシル、アミド、スルホンアミド、ハロゲン、NR<sub>2</sub>、(OH)<sub>n</sub>、(OR')<sub>n</sub>、又は(SR)<sub>n</sub>；

R': アルキル又は置換アルキル；

n: 1~3；

R<sub>2</sub>: R, Ar'；

R<sub>3</sub>: R, Ar'；

R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、一緒になって5員~8員環を形成でき

る；

R<sub>2</sub>及びArは、結合して5員~8員環を形成できる；

R<sub>3</sub>及びArは、結合して5員~8員環を形成できる；

Ar'は、フェニル、置換フェニル等のアリール基、又は複素環式基（例えば、ピリジン、ベンゾチアゾール、等）；

R: 水素原子又は非置換もしくは置換されたアルキル基である。

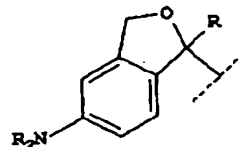
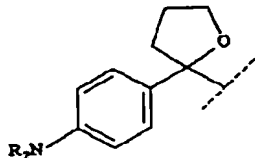
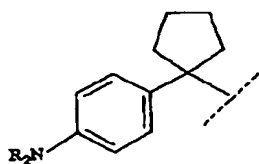
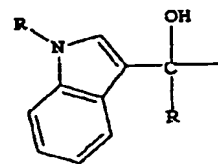
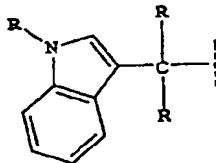
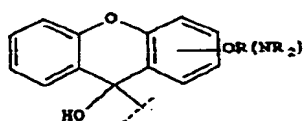
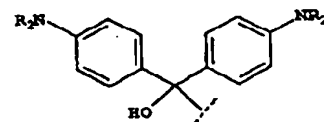
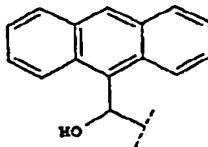
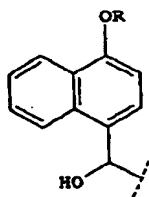
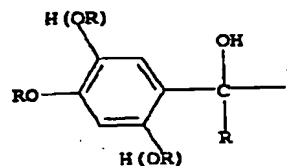
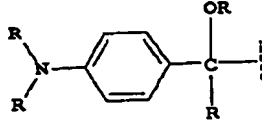
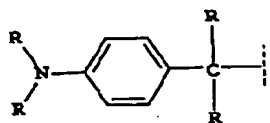
【0072】構造式（VII）では、Arは、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル、フェナントリル）；又は複素環式基（例えば、ピリジン、ベンゾチアゾール、等）；R<sub>4</sub>は、ハメットシグマ値が-1~+1、好ましくは、-0.7~+0.7である、例えば、R、OR、SR、ハロゲン、CHO、C(O)R、COOR、CONR<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>R、SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>R、SOR、C(S)R、等の置換基；R<sub>5</sub>は、R、Ar'；R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>: R、Ar'；R<sub>5</sub>及びArは、結合して5員~8員環を形成できる；R<sub>6</sub>及びArは、結合して5

23

員～8員環を形成できる（この場合、 $R_6$  はヘテロ原子となることができる）； $R_5$  及び $R_6$  は、結合して5員～8員環を形成できる； $R_6$  及び $R_7$  は、結合して5員～8員環を形成できる； $Ar'$  は、フェニル、置換フェニル等のアリール基、又は複素環式基； $R$  は、水素原子又は非置換もしくは置換されたアルキル基である。ハメットシグマ値の議論は、Hansch及びR. W. Taftの、Chem. Rev. 91 巻、(1991) 165頁、に見つけることができ、参照することにより本明細書の内容とする。

【0073】構造式(VIII)では、  
W: O, S, Se;

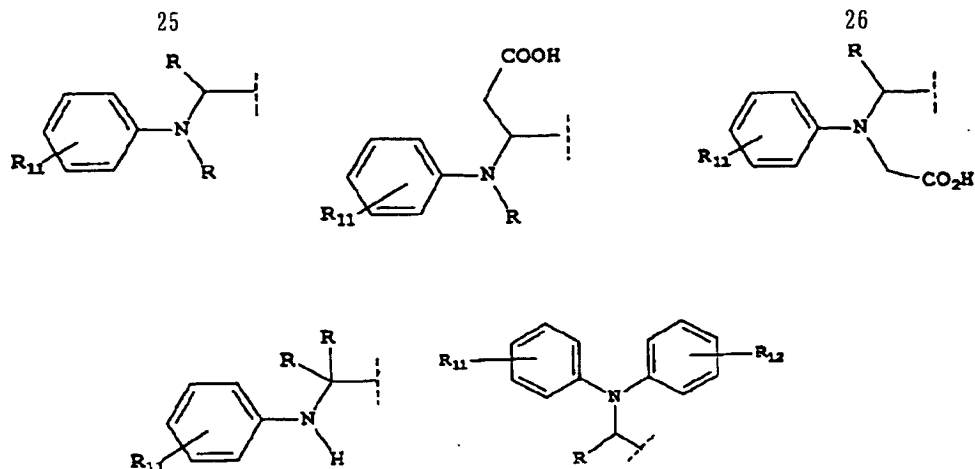
Ar: アリール基（例えば、フェニル、ナフチル、フェナントリル、アントリル）；又は複素環式基（例えば、インドール、ベンゾイミダゾール、等）；



本願明細書の構造では、 $-OR(NR_2)$  のような記号は、 $-OR$  又は  $-NR_2$  のいずれかが存在することができ、

【0076】以下のものは、一般構造VIIのXの具体例である：

【化11】

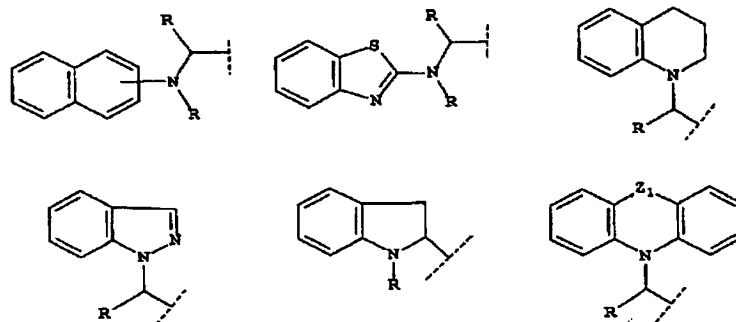


$R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、H、アルキル、アルコキシ、アルキルチオ、ハロ、カルバモイル、カルボキシル、アミド、ホルミル、スルホニル、スルホンアミド、ニトリルであ

る。

【0077】

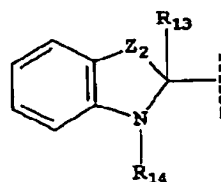
【化12】



$Z_1$  は、共有結合、S、O、Se、NR、 $CR_2$ 、 $CR=CR$ 、又は $CH_2CH_2$ である。

【0078】

【化13】

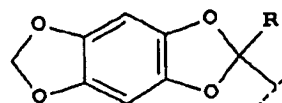
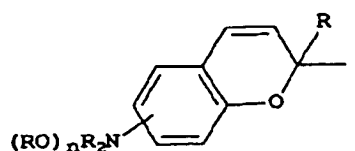
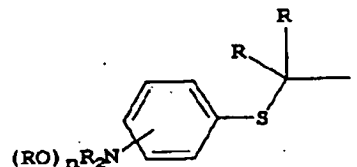
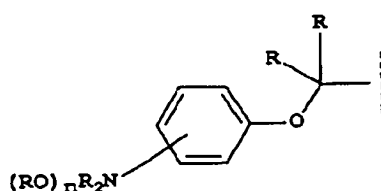


$Z_2$  は、S、O、Se、NR、 $CR_2$ 、 $CR=CR$ であり、 $R_{13}$ は、アルキル、置換アルキル又はアリールであり、 $R_{14}$ は、H、アルキル、置換アルキル又はアリールである。

30

【0079】以下のものは、一般構造VII IのXの具体例である：

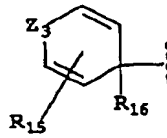
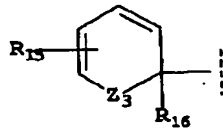
【化14】



$n = 1-3$

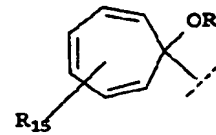
27

【0080】以下のものは、一般構造 I X の X の具体例である：



28

【化15】



$Z_3$  は、O、S、Se、NRであり、 $R_{15}$ は、R、O、R、 $NR_2$  であり、 $R_{16}$ は、アルキル、置換アルキルである。

【0081】好ましい $Y'$  基は：

(1)  $X'$ 、ここで、 $X'$  は、構造式 VI ~ IX 規定した $X$ 基であって、それが結合する $X$ 基と同じであっても、異なってもよい。

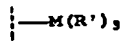
(2)

【化16】



(3)

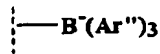
【化17】



(式中、 $M$ は、Si、Sn又はGeであり、 $R'$  は、アルキル又は置換アルキルである)。

(4)

【化18】



(式中、 $Ar''$  は、アリール又は置換アリールである)。

10 (5)

【化19】



【0082】本発明の好ましい態様では、 $Y'$  は、 $-H$ 、 $-COO^-$  もしくは $-Si(R')_3$  又は $-X'$  である。特に好ましい $Y'$  基は、 $-H$ 、 $-COO^-$  又は $-Si(R')_3$  である。 $Y'$  がプロトンである本発明の好ましい態様では、塩基 $B^-$  は、 $X$ に直接又は間接に共有結合する。この塩基は、好ましくは、 $pK_a$ が1~8、好ましくは2~7の酸の共役塩基である。 $pK_a$ 値の例は、例えば、Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution, D. D. Peril (Butterworth, London, 1965); CRC Handbook of Chemistry and Physics, 77th, D. R. Lide (CRC Press, Boca Raton, Fl, 1996) を参照されたい。

20

【0083】有用な塩基の例を表 I に示す。

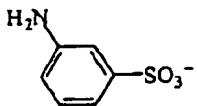
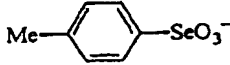
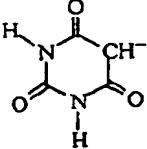
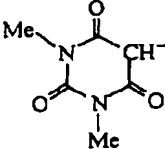
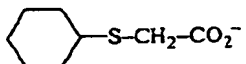
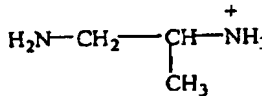
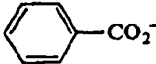

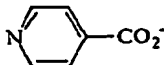
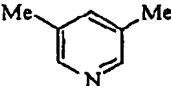

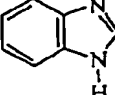
【表1】



29

表 I

いくつかの有用な塩基の共役酸の水中でのpKa

$\text{CH}_3\text{-CO}_2^-$	4.76	$\text{CH}_3\text{-COS}^-$	3.33
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO}_2^-$	4.87		3.73
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CO}_2^-$	4.84		4.88
$(\text{CH}_3)_3\text{C-CO}_2^-$	5.03		4.01
$\text{HO-CH}_2\text{-CO}_2^-$	3.83		4.7
	3.48	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{-O}^-$	4.65
$\text{CH}_3\text{-CO-NH-CH}_2\text{-CO}_2^-$	3.67		6.61
	4.19		5.25
	4.96		6.15
			2.44
			5.53

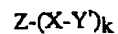
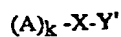
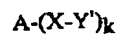
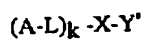
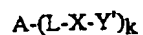
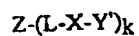
【0084】好ましくは、塩基B<sup>-</sup>は、カルボキシレー ト、スルフェートもしくはアミンオキsidである。

【0085】本発明のいくつかの態様では、フラグメント化可能な電子供与性増感剤は、Xに直接又は間接に結合する光吸収基Z、Xに直接又は間接に結合するハロゲン化銀吸着基A、又は、Xに結合する発色団形成基Qを有する。そのようなフラグメント化可能な電子供与性増感剤は、好ましくは次式のものである：

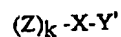
【0086】

【化20】

31



又は



【0087】式中、Zは、光吸収基であり、kは、1又は2であり、Aは、ハロゲン化銀への吸着を促進する

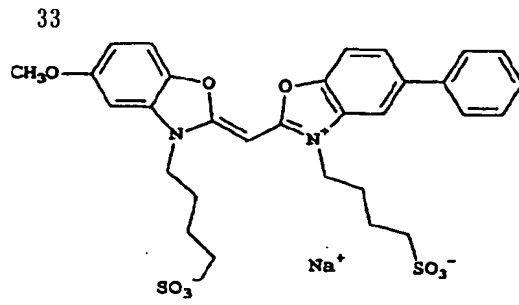
32

N、S、P、Se、又はTeの少なくとも1つの原子を有するハロゲン化銀吸着基であり、Lは、少なくとも一つのC、N、S又はO原子を有する結合基であり、そしてQは、 $X-Y'$ と結合すると、アミジニウムイオン、カルボキシリオン又は両性アミド発色団系を含む発色団を形成するのに必要な原子団を表す。

【0088】Zは、光吸収基であり、例えば、シアニン色素類、複合シアニン色素類、メロシアニン色素類、複合メロシアニン色素類、両性シアニン色素類、スチリル色素類、オキソノール色素類、ヘミオキソノール色素類、及びヘミシアニン色素類を含む。

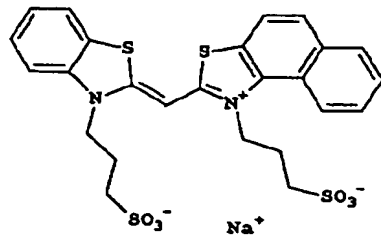
【0089】好ましいZ基は次の色素に由来する：

【化21】

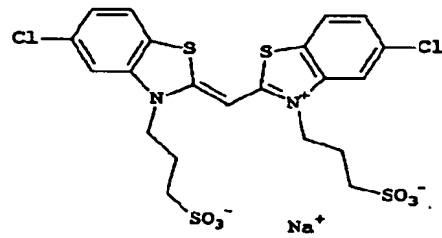


34

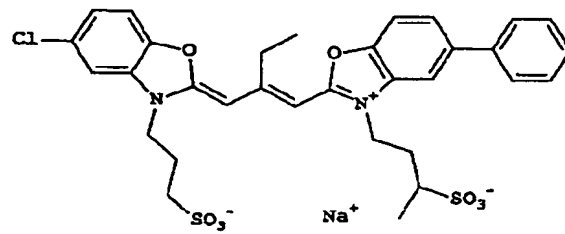
色素 1



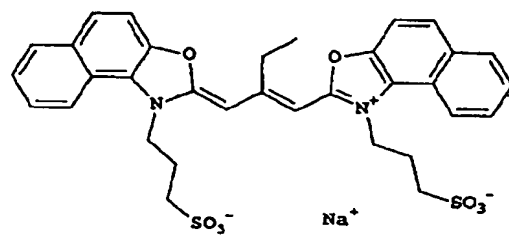
色素 2



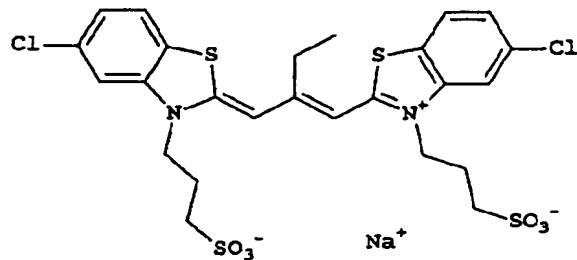
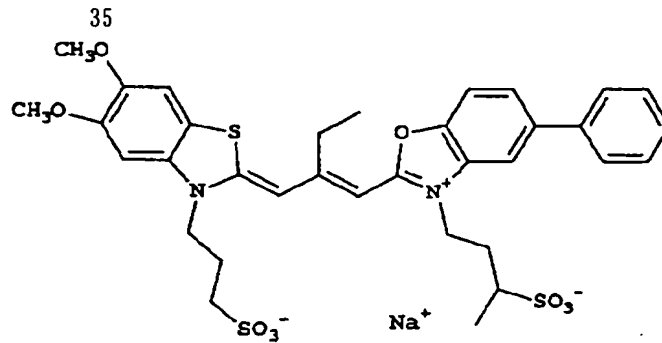
色素 3



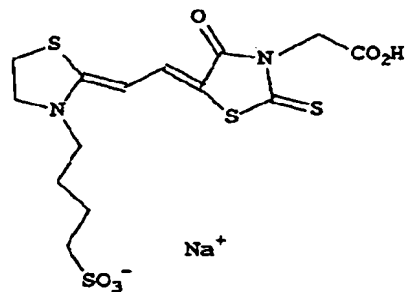
色素 4



色素 5



及び



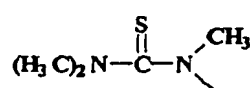
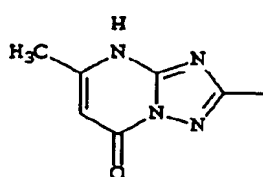
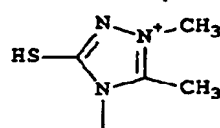
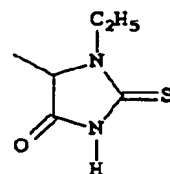
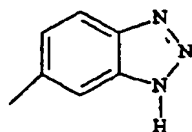
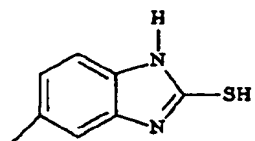
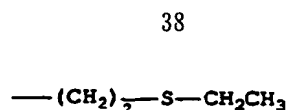
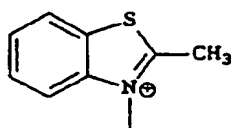
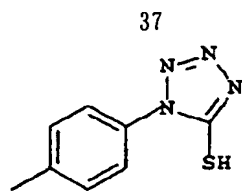
【0091】結合基Lは、1つ（又はそれ以上）のヘテロ原子のところ、1つ（又はそれ以上）の芳香環もしくは複素環のところ、ポリメチン鎖の1つ（又はそれ以上）の原子のところ、色素と結合することができる。簡単にするために、そして複数の可能性のある結合部位のために、L基の結合を一般構造式では特に示さない。

【0092】ハロゲン化銀吸着基Aは、好ましくは、銀イオンリガンド部分又はカチオン性界面活性剤部分であ

る。好ましい態様では、Aは、i) イオウ酸類並びにそれらのSe及びTe類似体、ii) 窒素酸類、iii) チオエーテル類並びにそれらのSe及びTe類似体、iv) ホスフィン類、v) チオナミド類、セレナミド類、及びテルラミド類、並びにvi) 炭素酸類からなる群より選ばれる。

【0093】A基の具体例は次のものである：

【化23】



及び



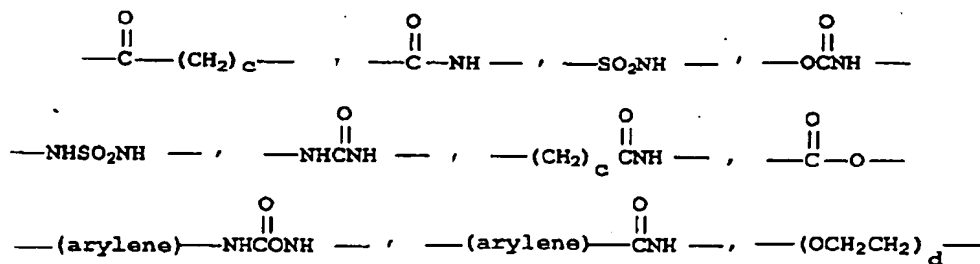
【0094】結合基Lのハロゲン化銀吸着基Aに対する結合点は、吸着基の構造によって変わり、1つ（又はそれ以上）のヘテロ原子のところ、1つ（又はそれ以上）の芳香環もしくは複素環のところとなることができる。

【0095】フラグメント化可能な電子供与性基XYに共有結合によって光吸収基を結合させるLによって表される結合基は、好ましくは、C、N、S、もしくはO原子の少なくとも1つを有する有機結合基である。また、

結合系がZとXY部分間に存在できないことが好ましい。結合基の好ましい例には、アルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C=O$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-P=O$ 、及び $-N=$ が含まれる。これらの各結合成分は随意選択的に置換されていてもよく、単独又は組み合わせて用いてもよい。

【0096】これらの基の好ましい組み合わせ例には、次のものである：

【化24】

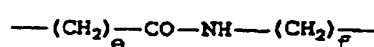
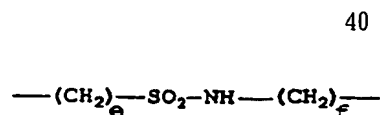
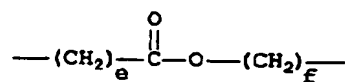
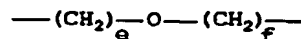
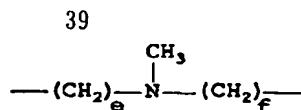


c = 1 ~ 30, 及び d = 1 ~ 10

【0097】結合基の長さは、1つの原子に限定されることができ、又はさらに長く、例えば、最大30原子の長さとなることができる。好ましい長さは、2 ~ 20原子、最も好ましくは、3 ~ 10原子である。

【0098】Lのいくつかの好ましい例を次の一般式で表すことができる：

【化25】



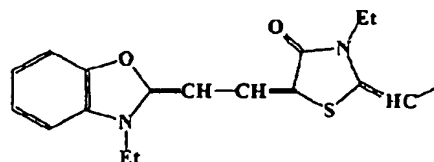
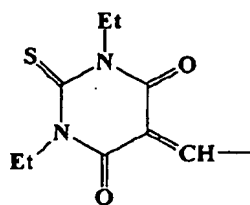
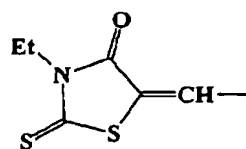
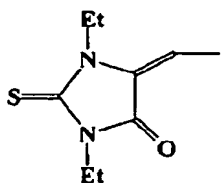
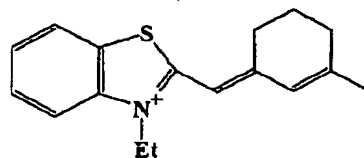
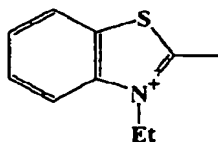
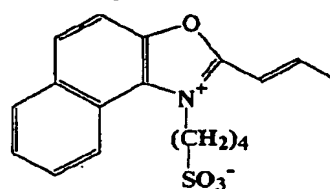
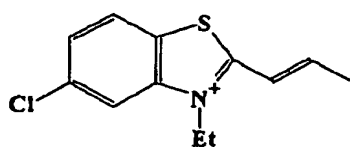
e 及び f = 1 ~ 30 (但し、e + f ≤ 30)

【0099】Qは、X-Y' と結合すると、アミジニウムイオン、カルボキシリオン又は両性アミド発色団系を含む発色団を形成するのに必要な原子団を表す。好ましくは、この発色団系は、F. M. Hamer の、The Cyanine Dyes and Related Compounds (Interscience Publish

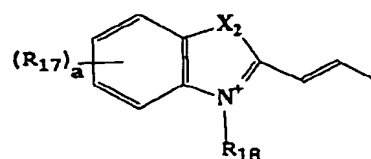
ers, New York, 1964)に記載されるような、シアニン、複合シアニン、ヘミシアニン、メロシアニン、及び複合メロシアニン色素に一般的に見られるタイプである。

【0100】Q基の具体例は次のものである：

【化26】

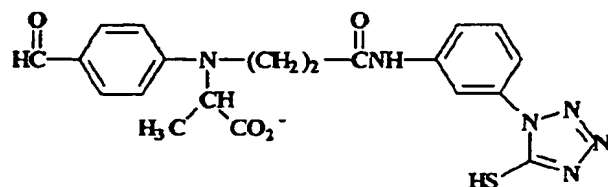


【0101】特に好ましいものは次式のQ基である：  
【化27】



41

【0102】 $X_2$  はO、S、N、又はC、 $(OR_{19})_2$  であり、ここで $R_{19}$ は置換又は非置換のアルキルであり、各 $R_{17}$ は独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアルキル基、又は置換もしくは非置換のアリール基であり、 $a$ は1～4の整数であり、 $R_{18}$ は置換



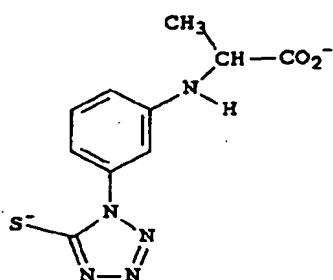
42

もしくは非置換のアルキル、又は置換もしくは非置換のアリールである。

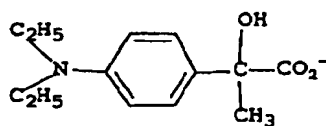
【0103】フラグメント化可能な電子供与性増感剤の具体例には次のものが含まれる：

【化28】

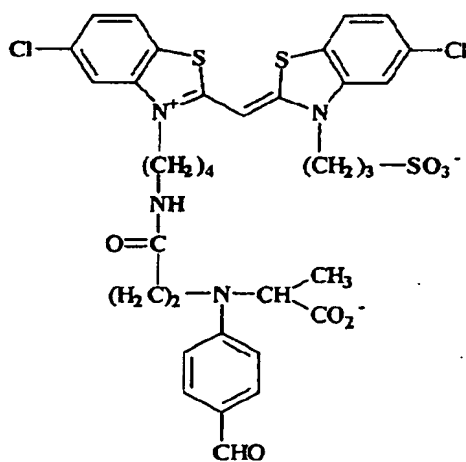
FED 1



FED 2



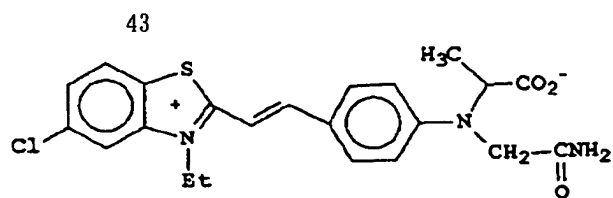
FED 3



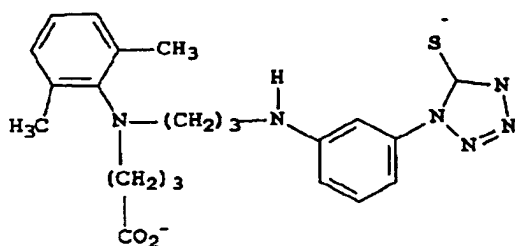
FED 4

【0104】

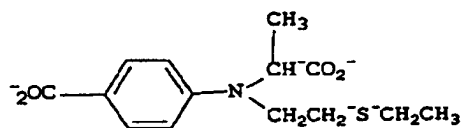
【化29】



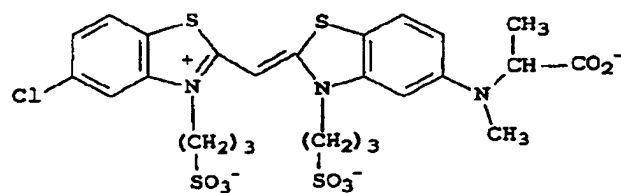
44  
FED 5



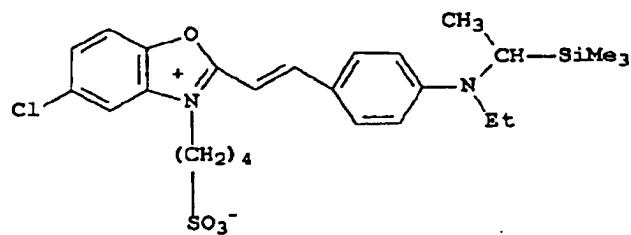
FED 6



FED 7



FED 8



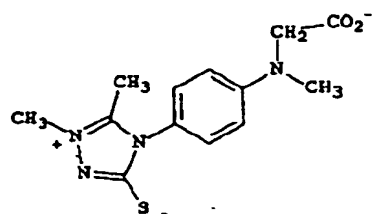
FED 9

[0105]

[化30]

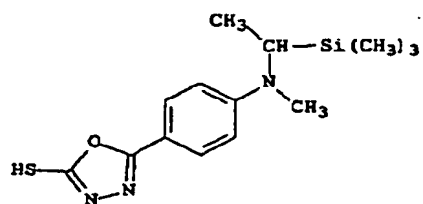


45

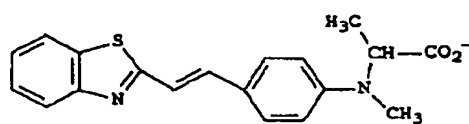


46

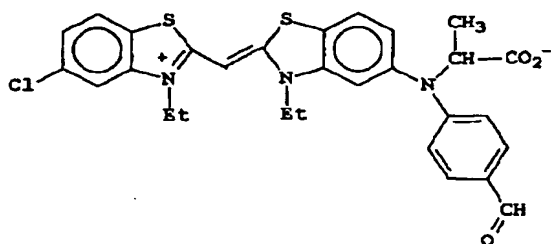
FED 10



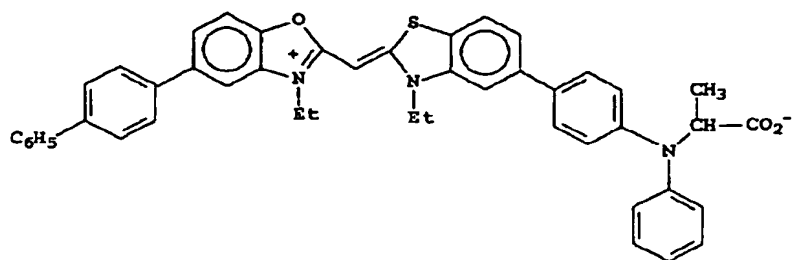
FED 11



FED 12



FED 13

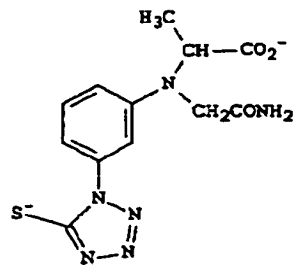


FED 14

【0106】

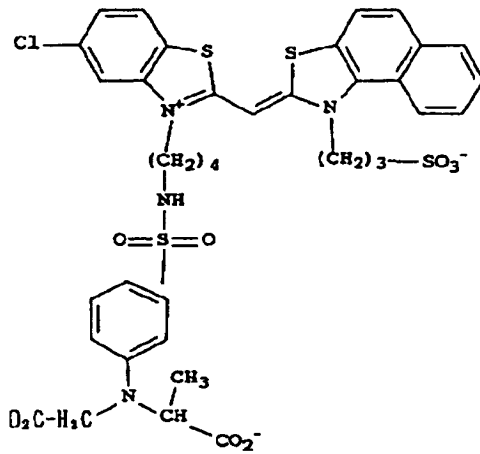
【化31】

47

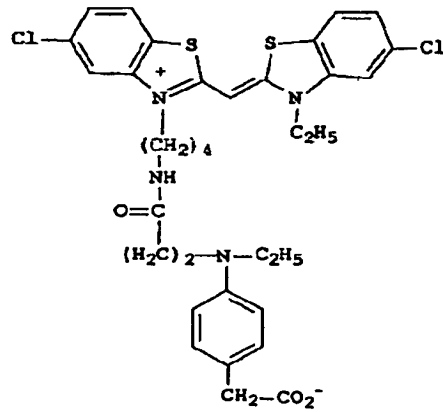


48

FED 15



FED 16

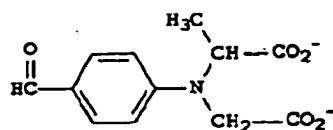


FED 17

【0107】

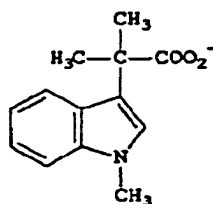
【化32】

49

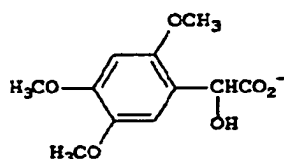


50

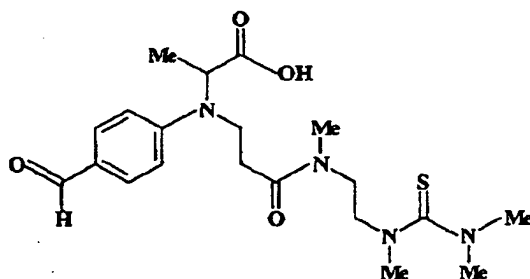
FED 18



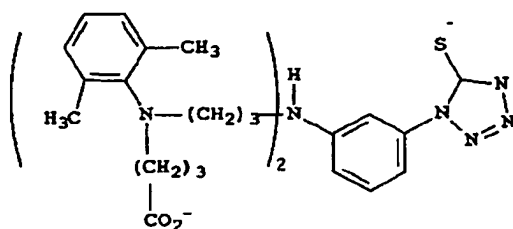
FED 19



FED 20



FED 21



FED 22

【0108】本発明の好ましい形態では、1種以上の分光増感色素が高臭化物 {111} 平板状粒子の表面に吸着される。本発明の1つの特定の好ましい態様では、FED増感剤には、分光増感色素の光量子捕獲能力及びFED増感剤の追加の電子注入能力を提供する色素発色団が含まれる。これによって、FED増感剤を有する色素発色団を従来の分光増感色素と置き換えることができる。\*FED増感剤と一緒に用いるために、従来型及び従来量の分光増感色素も考えられる。1種以上の従来の分光増感色素と組み合わせて用いる場合、発色団を有するFED増感剤を、従来の分光増感色素と同じ分光範囲の光、もしくは異なる分光範囲の光を吸収するように選択することができる。前述したように、分光増感色素の概

要は、上記リサーチディスクロージャー、アイテム38957、V、「分光増感及び減感」、A、「増感色素」に記載されている。一般的に、分光増感色素は化学増感の後に粒子表面に吸着されるが、化学増感の前もしくは化学増感時に高臭化物 {111} 平板状粒子に色素を添加する利点も長く認められており、Kofron等の米国特許第4,439,520号明細書に記載されている。FED増感剤は、分光増感の前、分光増感時、あるいは分光増感後に乳剤に添加することができる。

【0109】FED増感剤を、分光増感色素を分散する場合の通常の技法によって、乳剤に導入することができる。即ち、FED増感剤を、乳剤に直接添加するか、溶剤、例えば、水、メタノール、もしくはエタノール等、

51

又はそれらの溶剤の混合物（例えば、水性アルコール溶液）に溶解した後添加することができる。また、FED増感剤を塩基及び／又は界面活性剤を含有する溶液から添加することもできる。FED増感剤を、水性スラリー又は解こう剤分散物に混ぜることもできる。

【0110】FED増感剤を本発明の乳剤に添加して、高臭化物{111}平板状粒子と均質に接触させることができる。好ましい形態では、FED増感剤は粒子表面に吸着される。本発明の乳剤中でのFED増感剤の濃度は、銀1モル当たり少なくとも $1 \times 10^{-8}$ モルから最大銀1モル当たり0.1モルの範囲となることができる。好ましい濃度範囲は、 $5 \times 10^{-7}$ モル／銀モルから0.05モル／銀モルの範囲である。FED増感剤のより活性形態（例えば、1分子当たりより多くの電子を注入できるもの）をより低い濃度で用いて、より低活性形態と同じ有利な効果を達成することも認められる。FED増感剤を、他の従来導入される増感剤の添加の前、添加時、添加後に本発明の乳剤に添加することが好ましいが、FED増感剤の添加が乳剤が塗布される後まで遅れた場合であっても、乳剤感度の増加が見られた。

【0111】高臭化物{111}平板状粒子、カチオン性でんぷん解こう剤、及びFED増感剤（通常、化学及び／又は分光増感剤と組み合わせる）に加えて、本発明の乳剤は、好ましくは、さらに1種以上の従来のカブリ防止剤及び安定化剤を含む。カブリ防止剤及び安定化剤の概要は、リサーチディスクロージャー、アイテム38957、VII、「カブリ防止剤及び安定化剤」に記載されている。

【0112】カチオン性でんぷん解こう剤と組み合わせるFED増感剤を用いると、従来のカブリ防止剤及び安定化剤が乳剤中に存在していても、ゼラチン解こう剤と置き換えた場合よりも幾分高い最小濃度を生じることがわかった。この最小濃度の増加分を、粒子析出時又はその後、酸化剤で乳剤を処理することによって減らすか、除去することができることがわかった。好ましい酸化剤は、その還元形態がそれらが導入された乳剤の特性にほとんど又は全く影響を与えない酸化剤である。

【0113】カチオン性でんぷんの酸化に有用な上述の強酸化剤、例えば、次亜塩素酸イオン( $\text{ClO}^-$ )又は過ヨウ素酸イオン( $\text{IO}_4^-$ )が特に考えられる。特に好ましい酸化剤は、ハロゲン、例えば、臭素( $\text{Br}_2$ )又はヨウ素( $\text{I}_2$ )である。臭素又はヨウ素を酸化剤として用いる場合、臭素又はヨウ素は、 $\text{Br}^-$ 又は $\text{I}^-$ に還元される。これらのハロゲン化物イオンは、他の過剰のハロゲン化物イオンと共に乳剤の分散媒体中の残ることができ、あるいは写真性能に悪影響を与えることなく粒子に組み込まれることができる。最小濃度の低下に有効ないずれの濃度の酸化剤も用いることができる。乳剤に加える酸化剤の濃度は、銀1モル当たり少なくとも $1 \times 10^{-6}$ モルが考えられる。非常に低濃度 $\text{Ag}^\circ$ が、最

52

小濃度増加の原因であるので、銀1モル当たり0.1モルを超える濃度の酸化剤を用いることによる有用な役割は無い。特に好ましい酸化剤の濃度範囲は、 $1 \times 10^{-4}$ モル／銀モルから $1 \times 10^{-2}$ モル／銀モルの範囲である。酸化剤を析出時に添加するか、析出後に添加するかに関わらず、前記銀基準は高臭化物{111}平板状粒子乳剤の析出の終了時の総銀量である。

【0114】色素像生成層ユニットは1種以上の1当量画像色素生成カプラーを有する。本明細書で使用する場合、用語「カプラー」は、写真要素の現像時に酸化されたp-フェニレンジアミン発色現像主薬と反応して写真に有用な機能を果たす化合物を表す当該技術分野で認識されている意味に用いられる。1当量カプラーを、

(a) 2当量画像色素生成カプラーに見られる離脱基のカップリングのための活性を提供し、(b) 色素画像濃度に寄与できる色素発色団を有する離脱基を含有する様に改質された2当量もしくは4当量画像色素生成カプラーとして見る事ができる。言い換えれば、1当量画像色素生成カプラーを、画像色素生成カプラー一般に見られるタイプの従来のカップリング部分(COUP)及び1当量カップリングを与えるように特に選択された離脱基部分(LG)から構成されていると見ることができ

る。

【0115】リサーチディスクロージャー、アイテム38957、X、「色素像形成及び改良」、B、「画像色素生成カプラー」に要約される画像色素生成カプラーは、本発明の写真要素の画像色素生成層ユニットでの使用を意図する1当量画像色素生成カプラーに見いだされるタイプのカップリング部分COUPを有する。COUP部分の種々の形態が知られているが、大部分のCOUP部分は、その主吸収を可視スペクトルの赤、緑又は青領域に有する画像色素の形成を促進するように合成されている。

【0116】例えば、酸化された発色現像主薬との反応時にシアン色素を形成するカプラーが、米国特許第2,772,162号、同2,895,826号、同3,002,836号、同3,034,892号、同2,474,293号、同2,423,730号、同2,367,531号、同3,041,236号、同4,333,999号明細書並びに「Farbkuppler-eine Literature Übersicht」、Agfa Mitteilungen 発行、第III巻、156-175頁(1961)等の代表的な特許明細書及び刊行物に記載されている。次に示すカプラー部分COUP構造では、完成していない結合は離脱基部分LGが結合するカップリング部位を示す。

【0117】好ましくは、そのようなシアン色素生成カプラーは、カップリング部位（即ち、フェノール又はナフトールの4位の炭素原子）のところで、酸化された発色現像主薬との反応時にシアン色素を生成するフェノール類及びナフトール類である。シアン色素生成カプラー

10

20

30

40

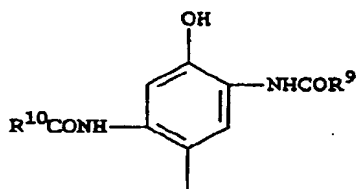
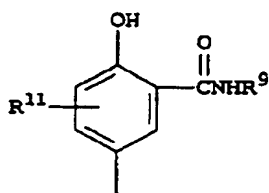
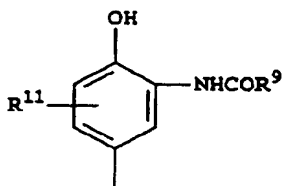
50

53

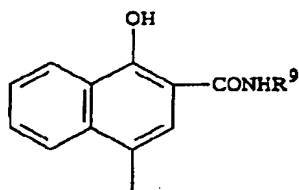
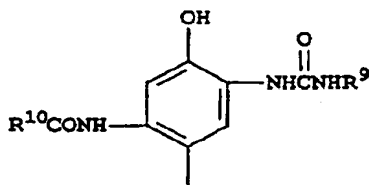
に見られるタイプの好ましいCOUP部分は次のものである：

【0118】

【化33】



【化34】



【0119】上式中、R<sup>9</sup> 及びR<sup>10</sup>は、バラスト基又は置換もしくは非置換のアルキル又はアリール基を表すことができ、そしてR<sup>11</sup>は、1種以上のハロゲン（例えば、クロロ、フルオロ）、炭素数1～4個のアルキル又は炭素数1～4個のアルコキシを表す。

【0120】酸化された発色現像主薬との反応時にマゼンタ色素を生成する他のカプラーは、米国特許第2, 600, 788号、同2, 369, 489号、同2, 343, 703号、同2, 311, 082号、同3, 824, 250号、同3, 615, 502号、同4, 076, 533号、同3, 152, 896号、同3, 51

54

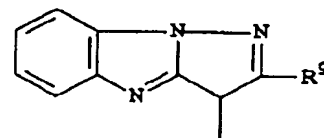
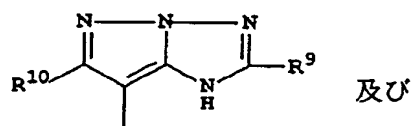
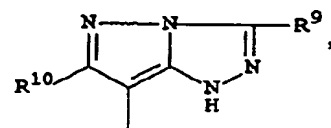
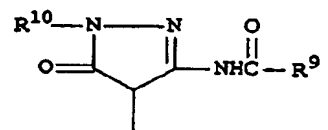
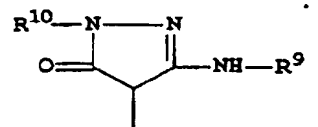
9, 429号、同3, 062, 653号、同2, 908, 573号、同4, 540, 654号明細書並びに

「Farbkuppler-eine Literature Übersicht」、Agfa Mitteilungen 発行、第III 巻、126-156 頁(1961)等の代表的な特許明細書及び刊行物に記載されている。

【0121】好ましくは、そのようなマゼンタ色素生成カプラーは、カップリング部位（即ち、ピラゾロンの4位及びピラゾロトリアゾールの7位の炭素原子）のところで、酸化された発色現像主薬との反応時にマゼンタ色素を生成するピラズロン類及びピラズロトリアゾール類である。マゼンタ色素生成カプラーに見られるタイプの好ましいCOUP部分は次のものである：

【0122】

【化35】



【0123】上式中、R<sup>9</sup> 及びR<sup>10</sup>は、上述の定義と同じである。ピラズロン構造のR<sup>10</sup>は、一般的に、フェニル又は置換フェニル、例えば、2, 4, 6-トリハロフェニルであり、ピラズロトリアゾール構造の場合、R<sup>10</sup>は典型的にアルキル又はアリールである。

【0124】酸化された発色現像主薬との反応時にイエロー色素を生成するカプラーは、米国特許第2, 875, 057号、同2, 407, 210号、同2, 29

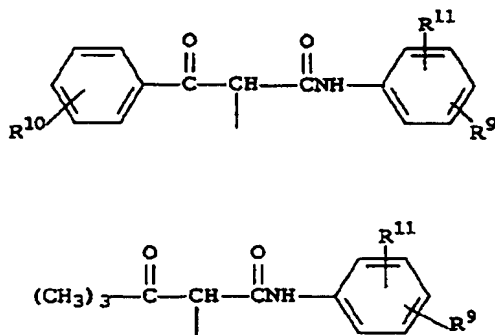
55

8, 443号、同3, 048, 194号、同3, 447, 928号明細書並びに「Farbkuppler-eine Literature Übersicht」、Agfa Mitteilungen 発行、第III巻、112-126頁(1961)等の代表的な特許明細書及び刊行物に記載されている。

【0125】好ましくは、そのようなイエロー色素生成カプラーは、アシルアセトアミド類、例えば、ベンゾイルアセトアニリド類及びピバリルアセトアニリド類である。これらのカプラーは、カップリング部位（即ち、活性メチレン炭素原子）のところで、酸化された発色現像主薬との反応する。イエロー色素生成カプラーに見られるタイプの好ましいCOUP部分は次のものである：

【0126】

【化36】



【0127】上式中、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は上述の定義と同じであり、また、水素、アルコキシ、アルコキシカルボニル、アルカンスルホニル、アレーンスルホニル、アリールオキシカルボニル、カルボンアミド、カルバモイル、スルホンアミド、又はスルファモイルにもなることができ、そしてR<sup>11</sup>は、水素又は1種以上のハロゲン、低級アルキル（例えば、メチル、エチル）、低級アルコキシ（例えば、メトキシ、エトキシ）、又はパラスト（例えば、炭素数16～20個のアルコキシ）基である。

【0128】離脱基LGは2当量画像色素生成カプラーの離脱基とは、LGそれ自体が色素発色団を有するという点で異なる。LGの色素発色団がCOUPから分離する前と後で同じ色相を示す場合は、色素像の生成に寄与せず、全ての画像領域において均一に色素濃度を単に増加させるだけである。LGがCOUPに結合したままの場合のLGの色素発色団による好ましくない光吸収を防止しながら、LGがCOUPから放出されたときに所望の画像色素光吸収を得るために、従来のLGはLGが結合したCOUPと比較して放出されたLGの光吸収の深色シフトが生じるように選択される。例えば、イエロー（青光吸収性）色素像得ようとする場合と仮定すると、LGを、COUPに結合されているときに紫外吸収性色素を有するように、そしてCOUPから放出されると、スペクトルの青領域に深色的にシフトした吸収を生じることができるよう構成することができ、それによって、色

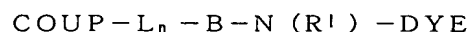
56

素に組み込まれたLGの知覚される色相を実質的な無色からイエローに変えることができる。

【0129】長波長深色シフトを可能にするLG構成を用いると、LG色相を実質的な無色（UV吸収性）から緑へと、さらには赤へとシフトすることができる。放出されたLGにおける緑及び赤吸収性色素の場合、最初の（COUPに結合されている）LG吸収を（選択された構成に依存するが）スペクトルの可視領域に拡張してもよい。この初期可視光吸収性はLGが放出されると失われる。カップリング反応の結果として、可視スペクトルの選択された領域の光吸収性を失うことは、カラーネガフィルムの色補正に通常用いられる従来のマスキングカプラーによって示される特性でもある。従って、COUPに結合されている際のLGの初期吸収を、放出時の吸収性シフトがマスキングカプラーの機能を果たすように選択することも可能である。

【0130】LGは従来の1当量カプラーのいずれの形態もとることができる。本発明の写真要素の画像形成層ユニットでの使用に適した離脱基を有する1当量カプラーは、Lauの米国特許第4, 248, 962号及びMooberry等の米国特許第4, 840, 884号、同5, 447, 819号、及び同5, 457, 004号明細書に記載されている（参照することにより、本明細書の内容とする）。Mooberry等の1当量画像色素生成カプラーが好ましい。なぜなら、それらはその所望の色素を保持するために放出時に媒染を要しないからである。別の方法を見ると、Mooberry等の1当量画像色素生成カプラーは、中性に変わる色素を有することができる。

【0131】好ましい1当量画像色素生成カプラーには、次式の化合物が含まれる：



COUPは、上述のカプラー部分であり、COUPの右側の構造がLGを形成する。DYEは、画像色素又は画像色素前駆体であり、色素と共に助色団を含むことができ、助色団は色素吸収強度を高める基である。

【0132】L<sub>n</sub>-Bは、少なくとも2価の結合基である。nは0又は1である。COUP結合及びB-N(R<sup>1</sup>)結合は両方とも、カップリング脱離が起きる条件下で開裂する。B-N(R<sup>1</sup>)結合開裂すると、DYEの色相が深色的にシフトする。Bは、-OC(O)-、-OC(S)-、-SC(O)-、-SC(S)-、又は-OC(=NSO<sub>2</sub>R)-の中から選択することができる。ここで、Rは置換又は非置換のアルキルもしくはアリール基である。-OC(=NSO<sub>2</sub>R)-及び-OC(O)-の形におけるB（特に、後者の場合）が未露光領域の濃度を可能な限り最低に維持するために好ましい。

【0133】N(R<sup>1</sup>)は、DYEの助色団か発色団の一部を形成する。-N(R<sup>1</sup>)-が助色団の一部を形成する具体例は次のものである：

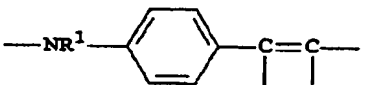
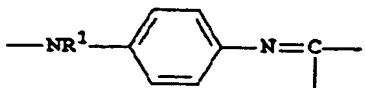
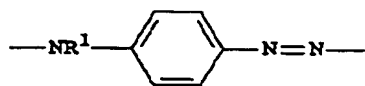
57

—N(R<sup>1</sup>)—の窒素原子は随意選択的に助色団(色素の色を増強する基)中に配置されるか、又は随意選択的に色素発色団の一体部分である。

—N(R<sup>1</sup>)—が助色団の一部である具体例は次のものである:

【0134】

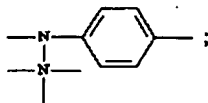
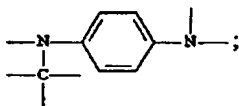
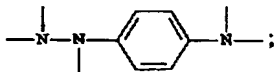
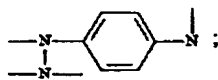
【化37】



【0135】—N(R<sup>1</sup>)—が色素発色団の一部を形成する具体例は次のものである:

【0136】

【化38】



【0137】特定の結合基L<sub>n</sub>—Bを、—NR<sup>1</sup>—DYE基の放出の速度と時間のようなパラメータのコントロールを助けるように変えることができる。使用される特定の結合基L<sub>n</sub>—B(L<sub>n</sub>—B上の置換基の性質を含める)は、さらに、基L<sub>n</sub>—B、—NR<sup>1</sup>—基及びDYEによって形成されるユニットの拡散速度と距離を、このユニットが放出された後で—NR<sup>1</sup>—DYEが放出される前に、コントロールすることができる。結合基L<sub>n</sub>—Bが、—NR<sup>1</sup>—との結合の作用として、DYEの吸収の分光シフトを起こすことが好ましい。また、結合基L<sub>n</sub>—Bが、酸化に対してDYEを安定化する(特に、—NR<sup>1</sup>—が発色団の一部である場合)ことが好ましい。

58

【0138】カプラー部分COUPは、酸化された発色現像主薬と反応して、結合基とカプラー部分との結合を開裂させるいずれの部分にもなることができる。これには、発色現像主薬と反応の際に無色生成物を生じる従来の色生成カプラーに用いられるカプラー部分、並びに発色現像主薬と反応の際に着色生成物を生じるカプラー部分が含まれる。双方のカプラー部分とも当該技術分野では周知である。

【0139】カプラー部分は、バラスト化されていないか、もしくは油溶性基又は脂肪尾基でバラスト化されていてもよい。カプラー部分はモノマーとなることができ、あるいは、ダイマー、オリゴマー又はポリマーカプラーの一部を形成することができ、この場合、1つ以上の—L<sub>n</sub>—B—NR<sup>1</sup>—DYE単位をカプラー中に有することができる。

【0140】特定のカプラー部分、特定の発色現像主薬及び処理のタイプによって、カプラー部分と酸化された発色現像主薬との反応生成物が、

(1) 着色されており、非拡散性である(この場合、形成された位置に残る):

(2) 着色されており、拡散性である(この場合、処理時に形成された位置から除去されるか、別の場所に移動することができる):又は

(3) 無色となることができるとも認められるであろう。

【0141】—L<sub>n</sub>—B—NR<sup>1</sup>—DYE単位は、酸化された発色現像主薬との反応によってカプラーから放出される基が結合することができるいずれの位置においてもカプラーと結合される。—L<sub>n</sub>—B—NR<sup>1</sup>—DYE単位は、当該カプラーと酸化された発色現像主薬との反応時に—L<sub>n</sub>—B—NR<sup>1</sup>—DYEが置き換えられるように、カプラー部分のカップリングの位置に結合される。

【0142】結合基L<sub>n</sub>—Bは、NR<sup>1</sup>—基にCOUPを接続させるようにはたらく有機性基、またCOUPから開裂した後、—NR<sup>1</sup>—から開裂する(例えば、米国特許第4,409,323号明細書に記載されているタイプの脱離反応による)有機性基となることができる。

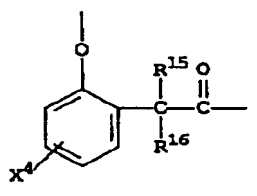
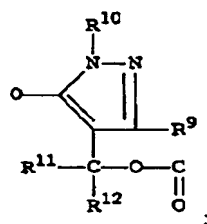
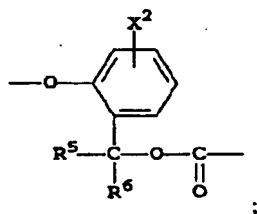
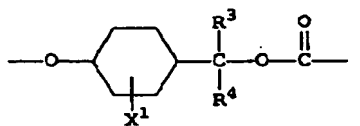
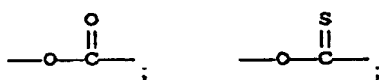
脱離反応は共役鎖を下る電子移動を伴う。本明細書で用いる「共役鎖を下る電子移動」は、単結合と二重結合が交互に生じる原子鎖に沿う電子の移動をいうものと理解されたい。共役鎖は有機化学で通常用いられる意味と同じである。「共役鎖を下る電子移動」は、例えば、米国特許第4,409,323号明細書に記載されている。

【0143】基L<sub>n</sub>—Bは、次の速度:(i)COUPと酸化された発色現像主薬との反応速度、(ii)L<sub>n</sub>—B—NR<sup>1</sup>—DYEの拡散速度及び(iii)DYEの放出速度、の1つ以上をコントロールすることができる部分及び置換基を有することができる。結合基L<sub>n</sub>—Bは、この結合基に結合したままとなるか、放出される追

59

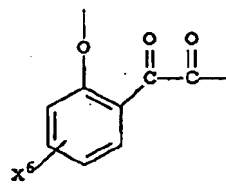
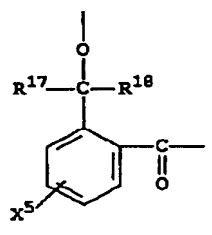
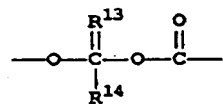
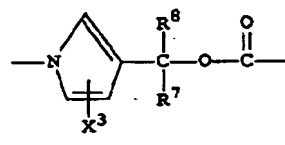
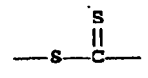
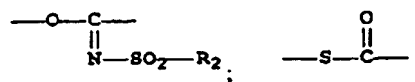
加の置換基又はそれらの前駆体を有することができる。

【0144】結合基の具体例は次のものである：



60

【化39】



【0145】上式中、X<sup>1</sup>～X<sup>6</sup>及びR<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>は、記載したCOUP-L<sub>n</sub>-B-NR<sup>1</sup>-DYEに悪影響を与えない置換基である。例えば、R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>は、独立に、水素、非置換又は置換されたアルキル、例えば、炭素数1～30個のアルキル、例えば、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、t-ブチル、ペンチル及びエイコシル；又はシクロアルキル、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル及び4-メトキシシクロヘキシル；又はアリール、例えば、非置換もしくは置換されたフェニルである。X<sup>1</sup>～X<sup>6</sup>は、水素、又は記載したCOU

P-L<sub>n</sub>-B-NR<sup>1</sup>-DYEに悪影響を与えない置換基となることができ、例えば、アルキル（例えば、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、t-ブチル及びエイコシル）、ハロゲン（例えば、塩素及び臭素）、ニトロ、カルバミル、アシルアミド、スルホンアミド、スルファミル、スルホ、カルボキシル、シアノ、並びにアルコキシ（例えば、メトキシ及びエトキシ）、アシル、スルホニル、ヒドロキシ、アルコキシカルボニル、並びにアリールオキシ等の電子求引性基又は供与性基となることができ。結合基L<sub>n</sub>-Bは、例えば、米国特許第

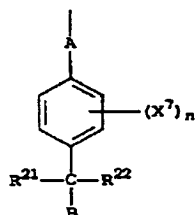


61

4, 409, 323号明細書記載の結合基、又は米国特許第4, 248, 962号明細書記載の求核性置換型結合基、又はこれらの2種類を組み合わせた結合基となることができる。

【0146】特に有用な $L_n-B$ 結合基は次式のものである：

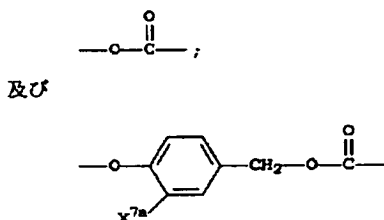
【化40】



【0147】上式中、Aは、O、S、又はスルホンアミド( $N-SO_2R^{23}$ )であり、Bは、前述の定義と同じであり、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ は、独立して、水素、又は置換もしくは非置換のアルキル、例えば、メチル、エチル、プロピル、 $n$ -ブチル、 $t$ -ブチル、又はアリール、例えば、非置換もしくは置換されたフェニルであり、 $X^7$ は、 $X^1$ のところで記載したような基であり、カプラーに悪影響を与えず、そして $n$ は、0、1、2、3、又は4である。 $R^{23}$ は置換基であり、典型的に、アルキル又はアリールである。典型的に、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ は、水素である。

【0148】好ましい $L_n-B$ 結合基は次式のものである：

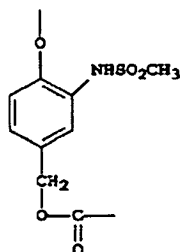
【化41】



【0149】上式中、 $X^{7a}$ は、水素、塩素、メチルスルホンアミド( $NHSO_2CH_3$ )、 $-COOCH_3$ 、 $-NHCOCH_3$ 、 $-CONHCH_3$ 、 $-COHNCH_2COOH$ 、 $-COOH$ 又は $CON(CH_3)_2$ である。

【0150】特に有用な結合基は次式のものである：

【化42】



【0151】結合基とDYEは、随意選択的に、反応、拡散又は置換の速度を変えることができる基、例えば、

62

ハロゲン(フルオロ、クロロ、プロモ、又はヨード)、ニトロ、炭素数1~20個のアルキル、アシル、カルボキシ、カルボキシアルキル、アルコキシカルボニル、アルコキシカルボンアミド、アルキルカルバミル、スルホアルキル、アルキルスルホンアミド、及びアルキルスルホニル、可溶化基又はバラスト基を有する。例えば、可溶化基は拡散速度を増加し、バラスト基は拡散速度を低下させる。

【0152】 $-NR^1-$ 上の $R^1$ 置換基は、カプラー(A)に悪影響を与えない任意の置換基となることができる。 $-NR^1-$ が、助色団の一部である場合は、 $R^1$ は、例えば、水素、又はアルキル、例えば、炭素数1~30個のアルキル(メチル、エチル、プロピル、 $n$ -ブチル、 $t$ -ブチルもしくはエイコシルを含む)、又はフェニル等のアリールとなることができる。 $L_n-B$ に結合した窒素原子が、発色団の一部である場合は、 $R^1$ は、発色団の一体部分となる。

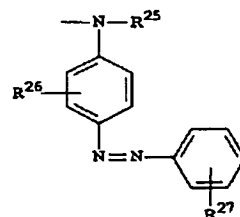
【0153】 $R^1$ が、助色団の一部である場合は、好ましい $R^1$ 基は炭素数1~18個アルキル等のアルキルである。 $R^1$ が、発色団の一部である場合は、例えば、フェニル等の非置換又は置換されたアリールである。記載したDYEには、生成された色素を媒染することなく色素色相安定化を可能にする放出可能な電気的に中性の色素が含まれる。放出メカニズムを酸化された還元剤によって開始することができる。

【0154】特定のDYE及びDYE上の置換基の性質によって、当該色素が拡散するかどうかを、また生成される色素の拡散の速度及び距離を、コントロールすることができる。例えば、DYEは拡散を抑制又は防止することができる。DYEは、水可溶化基、例えば、カルボキシ基を有して、DYEの拡散を助けることができる。そのような基は当業者には公知である。

【0155】特に有用なクラスのDYE部分は次のものである：

I. 次式で表される $-NR^1-$ 基を含んだアゾ色素部分：

【化43】

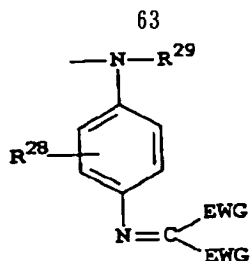


(上式中、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、及び $R^{27}$ は、独立して、水素又は置換基、例えばアルキルである。)

【0156】II. 次式で表される $-NR^1-$ 基を含んだアゾメチン色素部分：

【化44】

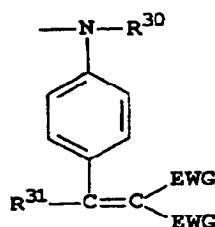
50



(上式中、 $R^{28}$ は、水素又は置換基、例えばアルキルであり、 $R^{29}$ は、水素又は置換基、例えばアルキルであり、そしてEWGは電子求引性基である。)

【0157】III. 次式で表される $-NR^1$  -基を含んだメチン色素部分:

【化45】

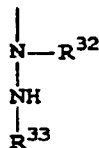


(上式中、 $R^{30}$ は、水素又は置換基、例えばアルキルであり、 $R^{31}$ は、水素又は置換基、例えばアルキルであり、そしてEWGは電子求引性基である。)

【0158】用語DYEは、記載されている置換された窒素原子が発色団(また、本明細書ではロイコ色素部分としても記載されている)の一体部分である場合の色素前駆体も包含する。

【0159】そのような色素前駆体には例えば:

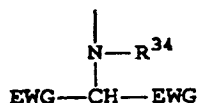
【化46】



(上式中、 $R^{32}$ 及び $R^{33}$ は、アリール、例えば置換フェニルである。)

【0160】

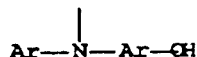
【化47】



(上式中、 $R^{34}$ は、アリール基、例えば置換フェニルであり、そしてEWGは電子求引性基である。)

【0161】

【化48】



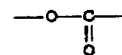
(上式中、Arは、独立して、アリール基、特に置換フェニル基である。)

64

DYE部分がロイコ色素である場合は、 $L_n - B$ は、好ましくは、ハロゲン化銀写真要素中のハロゲン化銀によって、ロイコ色素の酸化を遅らせることができるタイミング基を含む。

【0162】例えば、DYEが記載したようなロイコ色素部分である場合は、 $L_n - B$ が、次の基であるのが好ましい:

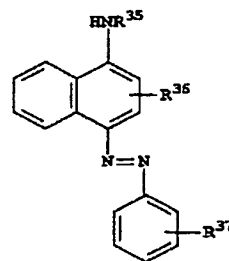
【化49】



【0163】シアン、マゼンタ、イエロー及びロイコ色素の例は、次の通りである:

A. シアン

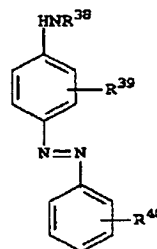
【化50】



(上式中、 $R^{35}$ は、当該色素に悪影響を与えない置換基、例えばアルキルであり、 $R^{36}$ は、置換基、例えば電子放出性基であり、そして $R^{37}$ は、置換基、例えば強電子求引性基である)。

【0164】B. マゼンタ

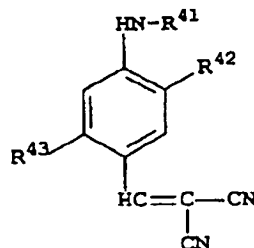
【化51】



(上式中、 $R^{38}$ は、当該色素に悪影響を与えない置換基、例えばアルキルであり、 $R^{39}$ は、置換基、例えば電子放出性基であり、そして $R^{40}$ は、置換基、例えば強電子求引性基である)。

【0165】C. イエロー

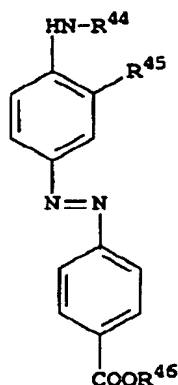
【化52】



【上式中、 $R^{41}$ は、アルキルであり、 $R^{42}$ は、アルコキ

65

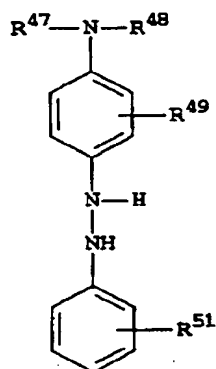
シであり、並びに $R^{43}$ は、アルキル、及び  
【化53】



(ここで、 $R^{44}$ はアルキル、 $R^{45}$ はアルコキシ、そして  
 $R^{46}$ はアルキル又はアリール)である]。

【0166】D. ロイコ

【化54】



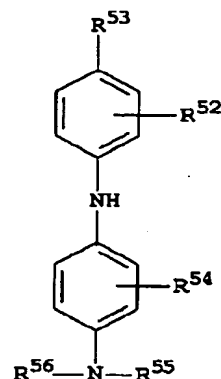
OEC - 1

66

(上式中、 $R^{47}$ 及び $R^{48}$ は、独立に、水素又はアルキル  
であり、 $R^{49}$ は、電子放出性基であり、そして $R^{51}$ は、  
強電子求引性基である)。

【0167】

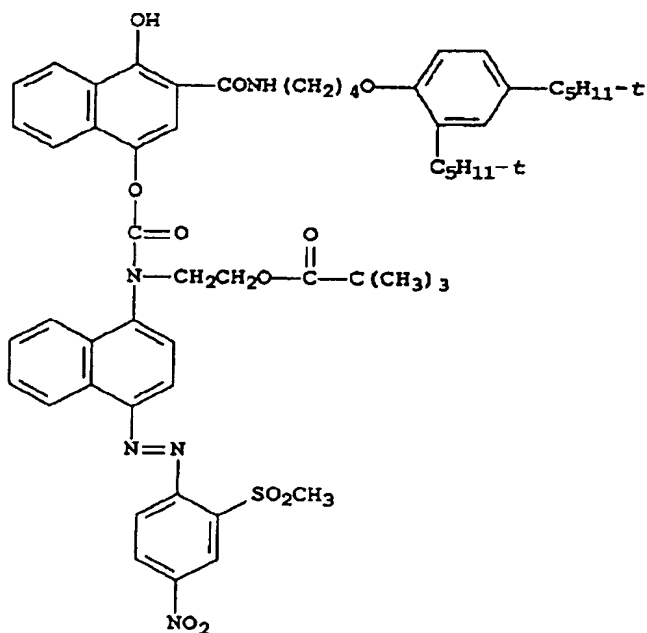
【化55】



(上式中、 $R^{52}$ 及び $R^{54}$ は、独立に、水素又は置換基で  
あり、 $R^{53}$ は、ヒドロキシル、 $NHR^a$  又は $NHSO_2$   
 $R^a$  (ここで、 $R^a$  は置換基である) であり、そして  
20  $R^{55}$ 及び $R^{56}$ は、独立に、水素又は置換基である)。

【0168】次のものは、本発明の実施に使用するため  
に考えられる1当量画像色素生成カプラーの具体例であ  
る：

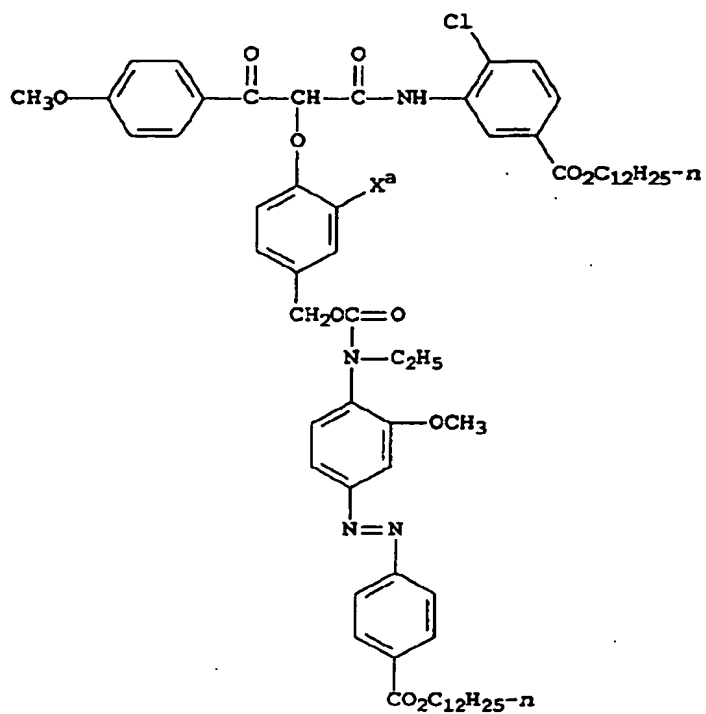
【化56】



【0169】

【化57】

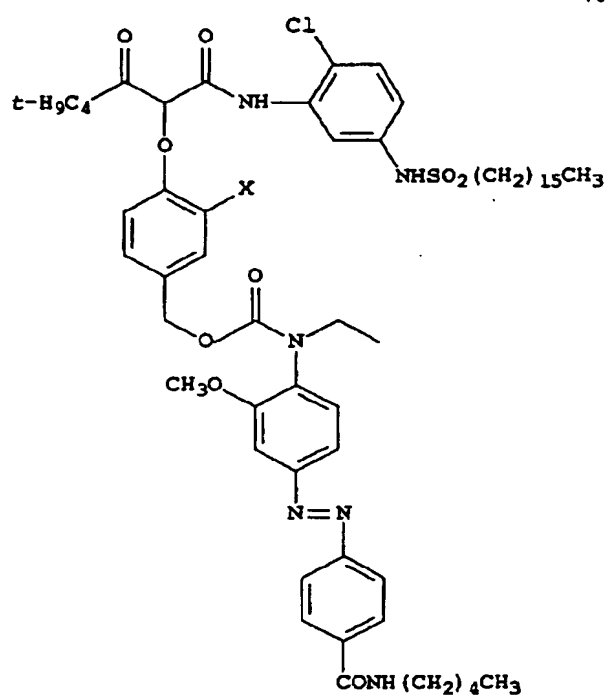
68


$$X^a = \text{NHCOCH}_3$$
$$X^a = \text{NHSO}_2\text{CH}_3$$

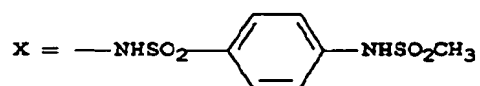
【化 5 8】

69

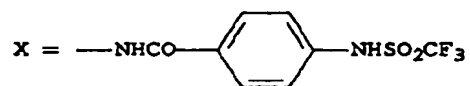
70



OEC - 4



OEC - 5

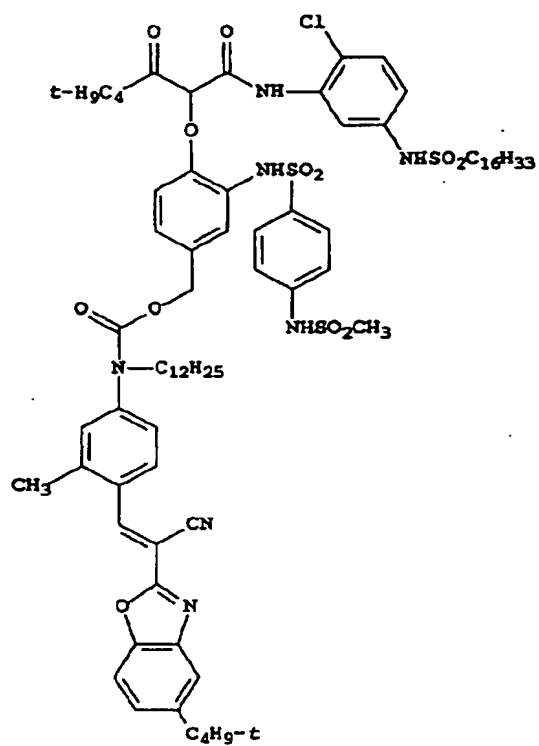


【0171】

30 【化59】

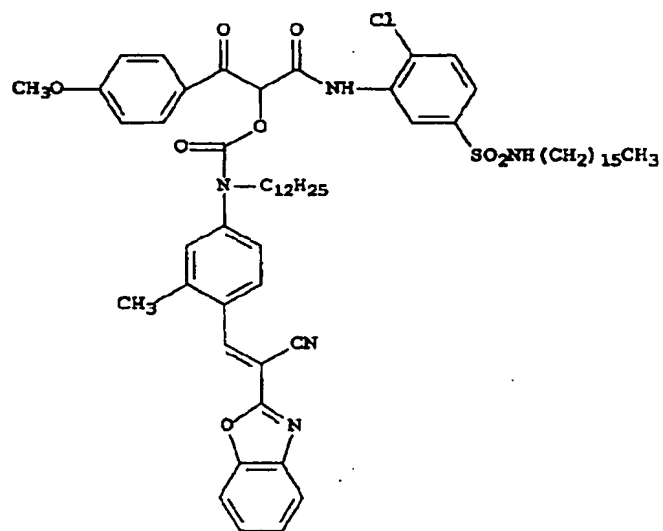
71

OEC - 6



72

OEC - 7



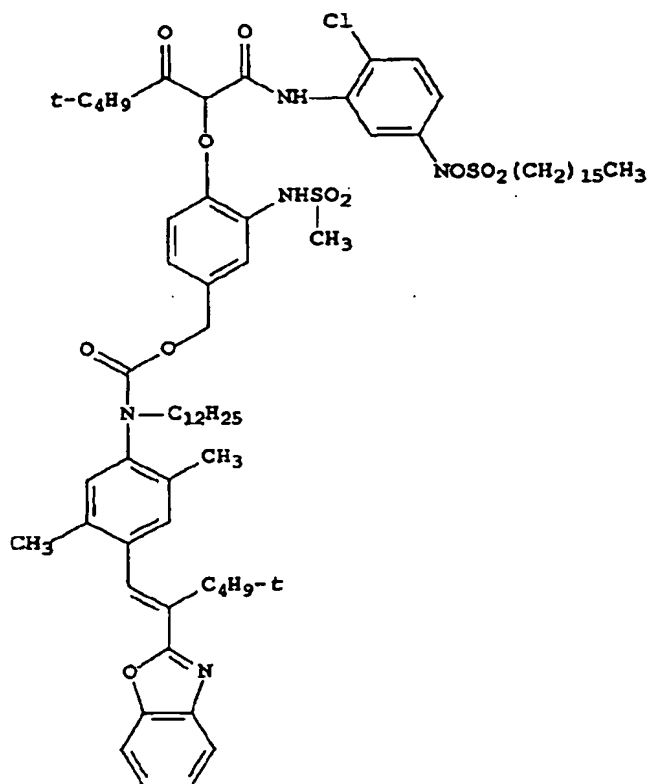
【 0 1 7 2 】

【 化 6 0 】

73

74

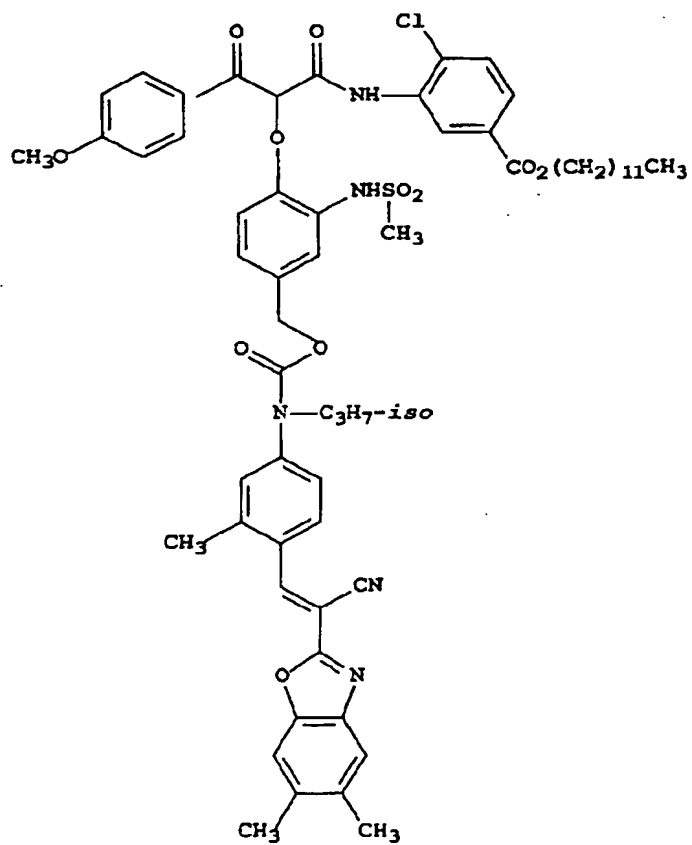
OEC - 8



【0173】

【化61】

OEC - 9



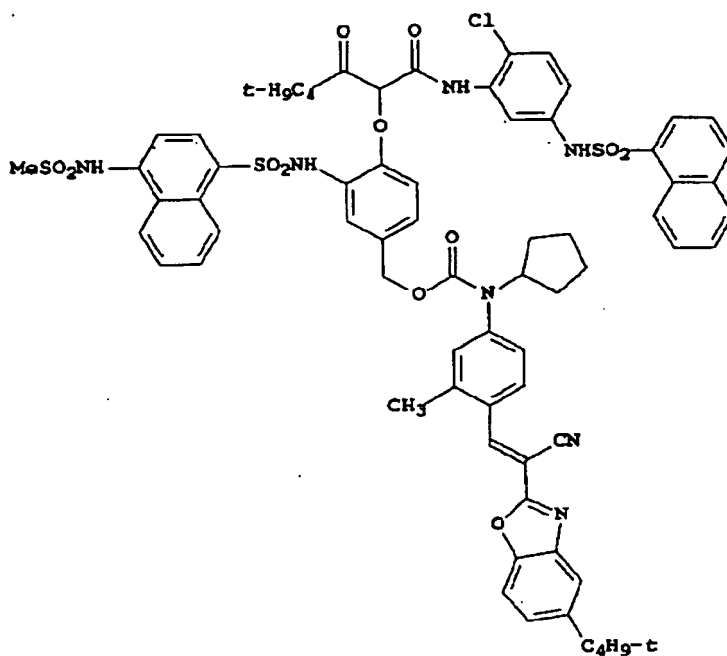
【0174】

【化62】

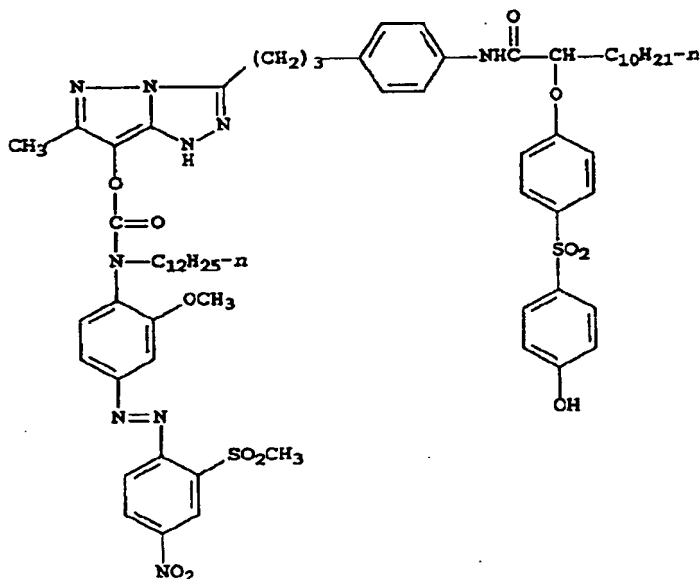
75

76

OEC - 10



OEC - 11



【0175】1当量画像色素生成カプラーに加えて、必要ならば、画像形成層ユニットは、1種以上の他の従来のカプラーも含有することができる。例えば、1種以上の4当量、又は、特に、2当量画像色素生成カプラーを画像色素生成1当量カプラーと組み併せて用いることが考えられる。画像色素生成カプラーを組み合わせる場合、存在する画像色素生成カプラーのモル基準で少なくとも20%が、1種以上の1当量画像色素生成カプラーによって提供されることが好ましい。

【0176】画像色素生成カプラーに加えて、必要ならば、画像形成層ユニットは、1種以上の色素像改良カプラーを含有することができる。これらのカプラーは、カ

[要素I]

40 ップリング時に画像色素を生成しないことが多いが、写真に有用な基、例えば、現像促進剤、現像抑制剤、漂白促進剤、漂白抑制剤、現像主薬（例えば、競争又は補助現像主薬）、銀錯化剤、定着主薬、トナー、硬膜剤、なめし剤、汚染防止剤、安定化剤、カブリ防止剤、競争カプラー、及び化学もしくは分光増感剤又は減感剤を、直ちにもしくは時間を合わせて放出するために、これらのカプラーに頼ることができる。色素像改良カプラーの概要は、リサーチディスクロージャー、アイテム38957、C、「画像色素改良剤」に記載されている。

【0177】要素Iは、本質的な特徴に限定した構成を有する本発明に従う写真要素を具体的に表す。



## 乳剤層ユニット

## 支持体

【0178】この乳剤層ユニットは、上述したように、カチオン性デンプン解こう剤、FED増感剤、及び1当量画像素素生成カプラーを含んだ単一の高臭化物（111）平板状粒子乳剤からなることができる。乳剤析出時に添加されるカチオン性デンプン解こう剤は、当該乳剤層の総ベヒクルの非常に小さい部分を形成する。解こう剤として使用するタイプの追加のカチオン性デンプン

を、バインダーとして作用させるために添加することもできる。しかし、バインダーとしては、他の従来の親水性コロイドバインダー、特に、ゼラチン及びゼラチン誘導体を用いることが好ましい。Maskaskyの米国特許第5,726,008号明細書（参照することにより、本明細書の内容とする）には、ゼラチンで少なくとも45%及び水分散性デンプン少なくとも20%を含有する冷却硬化されるベヒクルが記載されている。解こう剤及びバインダーに加えて、ベヒクルが硬膜剤と反応して塗膜としてその物理的結着性を高め、他の添加剤、例えば、ラテックスも通常導入される。リサーチディスクロージャー、アイテム38957、II。「ベヒクル、ベヒクル増量剤、ベヒクル状添加物及びベヒクル関連添加物」及びIX。「塗膜物性改良添加物」に要約されている乳剤層のベヒクルに含めることができる従来の成分、例えば、塗布助剤（界面活性剤等）、可塑剤及び滑剤、艶消し剤、並びに帯電防止剤が、通常の成分であり、従来の選択はリサーチディスクロージャー、アイテム38957、IX。「塗膜物性改良添加物」に具体的に記載されている。

【0179】支持体は従来の写真要素支持体のいずれの形態も取ることができる。一般的には、支持体は、透明

## [要素IIa]

保護オーバーコート
乳剤層ユニット
ハレーション防止層
支持体
磁気画像形成層
[要素IIb]

保護オーバーコート
乳剤層ユニット
支持体
ベロイド層
磁気画像形成層

【0182】支持体は上記のいずれの形態、即ち、通常の形態をとることができる。要素IIaでは、ハレーション防止層が支持体と乳剤層ユニットの間に挿入されている。支持体が透明である場合は、要素IIbに示すよ

（例えば、透明フィルム支持体）又は白色反射性支持体（例えば、写真ペーパー支持体）である。写真要素支持体のリストは、リサーチディスクロージャー、アイテム38957、XV。「支持体」に記載されている。主な用途では、カメラ感度又は透明支持体を有する「撮影用」フィルムのために、より高い画像感度が特に探求されている。フィルムが透明支持体を有し、ネガ型色素像を生成する場合、処理されたフィルム上の画像は、プリント要素（例えば、カラーペーパー）の目に見える画像を創出する露光マスターとし通常ほとんど用いられる。

【0180】フィルムが透明支持体を有し、ポジ型色素像を生成する場合は、画像は投影機によって直接見ることが一般的である。フィルムの色素像をスキャンすることによって回収する場合は、撮影フィルムの増加した感度を、反射性支持体を用いることによって、実現することができる。像様露光時に画像形成感度を増強する鏡面反射性であるが、撮影フィルムの通常の使用を容易にするために処理時に透明形態に転換される支持体を用いることが特に考えられる。Maskasky等の米国特許出願第09/118,172号明細書（1998年7月17日出願、発明の名称「DyeImage Forming Photographic Element and Processing to Produce A ViewableImage」）には、写真処理時に除去することができる銀鏡コーティングを有する透明フィルム支持体を用いることが開示されている。

【0181】実際は、写真要素構造には、一般的な特徴が更に存在する。要素IIa及びIIbは、色素産生黑白画像形成単色色素像に有用な通常の写真要素構造を具体的に表す。

うにハレーション防止層を支持体の裏面に移動することができ、ベロイド層となることができる。ハレーション防止層とベロイド層は、それぞれ、写真処理時に無色にされる（即ち、色抜きされる）ことができる1種以上の

79

色素を含有する。このタイプの色素は、リサーチディスクロージャー、アイテム38957、V I I. 「吸収及び散乱材料」、B. 「吸収材料」及びC. 「色抜き」に記載されている。

【0183】保護オーバーコートは、乳剤層ユニットを保護するために提供される。ハレーション防止層、ペロイド層及び保護オーバーコートは、それぞれ、ベヒクルを有する。ベヒクルは、バインダー、硬膜剤、及び上述の乳剤層の残りの成分の選択物も含む。表面層、ペロイド層及び保護オーバーコートが、表面改質添加剤、例えば、滑剤、艶消し剤、及び帯電防止剤にとって、もっとも好ましい場所である。また、保護オーバーコートは、UV安定剤を含ませる場所にも好ましく、概要はリサーチディスクロージャー、370 巻、1995年2 月、アイテム37038、X. 「UV安定化剤」に記載されている。

【0184】磁気画像形成層は、随意選択の層であるが、露光又はその後の処理に用いる写真要素に関する情報を保存する目的を有する場合は、好ましい層である。磁気画像形成層は、リサーチディスクロージャー、アイテム38957、X I V. 「スキャン容易構成」及びJames の米国特許第5、254、441号及び同5、254、449号明細書に記載されている。

【0185】乳剤層ユニットは、単一の乳剤層からなることができるが、乳剤層ユニットが、本発明乳剤の配合物又は1種以上の本発明の乳剤と1種以上の従来の乳剤との配合物を有することも認められる。また、乳剤層ユニットを画像形成感度が異なる2層又は3層の別個の乳剤層に分けることも普通に行われる。

【0186】高感度乳剤層と低感度乳剤層からなる乳剤層ユニット（高感度乳剤層が露光放射線を最初に受けるように配置する、即ち、支持体から遠くに配置する）を形成することによって、高感度乳剤と低感度乳剤を単一層に配合する場合よりも高い感度を実現する。低感度乳剤層が露光放射線を最初に受けるように配置すると、高感度乳剤と低感度乳剤を単一層に配合しコートする場合よりも高いコントラストを実現する。3種類の別個の乳剤層をコートする場合、第三の層を高感度乳剤と低感度乳剤との間に挿入し中間の感度を示すように選択する。第三の乳剤層の機能は、より長い露光のラチチュードを実現可能にすることである。Chang 及びFridayの米国特許第5、314、793号及び同5、360、703号明細書（参照することにより、本明細書の内容とする）に、1. 0 Log Eを超える有用な露光のラチチュードを与えるために、感度が異なる3種類の乳剤層を有する乳剤層ユニットが記載されている。

【0187】1種以上の他の乳剤と、本発明の粒子、解こう剤及びカプラー要件を満たす乳剤（以下、「本発明の乳剤」と称する）とを組み合わせる場合は、リサーチディスクロージャー、アイテム38957、I. 「乳剤粒子及びその析出」、さらに乳剤組合せが具体的に記載され

80

ている、パラグラフE. 「配合、層及び性能カテゴリー、」に記載の通常のネガ型放射線感受性ハロゲン化銀乳剤の中から選択することができる。1種以上の本発明の乳剤と組み合わせて1種以上の従来の乳剤を用いる場合は、本発明の乳剤を高感度を選択するのが好ましい。なぜなら、本発明の乳剤は予想外の高感度を示すからである。従来の乳剤が、本発明の乳剤と一緒に乳剤層ユニットに存在する場合は、それもまた高（銀量基準で50モル%超）臭化物乳剤であるのが好ましく、また、平板状粒子の場合が多い。

【0188】本発明の写真要素は、目に見える画像を作成するために現像済みの銀と画像色素に頼ることができる。色素産生黑白画像形成に本発明を適用することが特に考えられる。

【0189】主たる用途では、目に見える画像を作成するために全体的に画像色素に頼ることが考えられる。要素I、I I a及びI I bを用いて、ポジ型色素像を生成することができる。カラーリバーサル処理によって、ポジ型色素像を生成するのが好ましい。カラーリバーサル処理は、像様露光済み要素の色素生成の無い現像と、次に、第一現像工程では現像されなかった残留ハロゲン化銀を現像する第二の色素像生成現像工程である。カラーリバーサル処理を目的とする写真要素に考えられるカラーリバーサル処理と要素構成は、リサーチディスクロージャー、アイテム38957、X I I I. 「カラーポジにのみ適用可能な構成」、B. 「カラーリバーサル」及びX V I I I. 「化学現像システム」、B. 「カラー、特定処理システム」、パラグラフ（1）に要約されている。

【0190】特に好ましい形態では、本発明の写真要素はネガ型色素像を形成する。カラーリバーサル処理を目的とする写真要素に特に考えられるカラーネガ処理と要素構成は、リサーチディスクロージャー、アイテム38957、X I I. 「カラーネガにのみ適用可能な構成」及びX V I I I. 「化学現像システム」、B. 「カラー、特定処理システム」、パラグラフ（3）～（10）に要約されている。

【0191】処理の全ての形態で、p-フェニレンジアミン発色現像主薬の存在下で現像が起きる。フェニレン環の少なくとも1つのアミノ基は、第一級アミノ基である。好ましい発色現像主薬は、N, N-ジアルキル-p-フェニレンジアミン類、例えば、N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミンモノ塩酸塩、4-N, N-ジエチル-2-メチルフェニレンジアミンモノ塩酸塩、4-(N-エチル-N-2-メタンスルホニルアミノエチル)-2-メチルフェニレンジアミンセスキ硫酸塩一水和物、及び4-(N-エチル-N-2-ヒドロキシエチル)-2-メチルフェニレンジアミン硫酸塩である。p-フェニレンジアミン発色現像主薬の詳細は、リサーチディスクロージャー、アイテム38957、A. 「現像主薬」及びJames のThe Theory of the Photographic Pro

81

cess, Macmillan Publishing Co. NewY ork、12章、  
「カラー写真の原理及び化学」、III.「カラー生成  
剤」、A.「カラー現像液」に記載されている。

【0192】次ぎの構造は、本発明に従うフルカラー記  
録写真要素（即ち、色記録写真要素それ自体に、もしくは  
[カラー記録要素]

保護オーバーコート
第三色記録層ユニット
第二中間層
第二色記録層ユニット
第一中間層
第一色記録層ユニット
アンダーコート
透明フィルム支持体
ペロイド
磁気画像形成層

【0194】支持体並びに第一、第二及び第三の色記録  
層ユニットは、全ての色記録用途において必須の構成要  
素である。残りの構成要素は、オプションであるか、特  
定の用途のみに必要である。保護オーバーコート、透明  
フィルム支持体、ペロイド及び磁気画像形成層は、既に  
説明したものであり、詳細な説明を要しないであろう。

【0195】各記録層ユニットは、次ぎに記載するもの  
以外は、上述の構成要素から構成される、可視スペクト  
ルの青、緑及び赤部分の1つにตอบสนองするように選択され  
ている乳剤層ユニットである。少なくとも1種の本発明  
の乳剤が少なくとも1つ、好ましくは各記録層ユニット  
に存在する。次ぎの層ユニット順序のいずれも可能であ  
る。

【0196】

SQ-1 | B | G | R | S |、  
SQ-2 | B | R | G | S |、  
SQ-3 | G | R | B | S |、  
SQ-4 | R | G | B | S |、  
SQ-5 | G | B | R | S |及び  
SQ-6 | R | B | G | S |

ここで、Bは、青記録層ユニット、  
Gは、緑記録層ユニット、  
Rは、赤記録層ユニット、そして  
Sは、透明フィルム支持体である。

【0197】各青、緑、及び赤記録層ユニットは、異な  
る色相の色素像を生成する色素像提供化合物を含有す  
る。好ましくは、各青、緑、及び赤記録層ユニットは、  
デンプン解膠された高臭化物〔111〕平板状粒子乳  
剤、FED増感剤及び1当量画像色素生成カプラーの組  
合せを有する。カラー記録要素の色素像が直接見るこ  
とを目的とする場合（例えば、カラースライド像を作成す  
る場合、又はカラープリント要素の露光マスターとして  
用いる場合）、青、緑及び赤記録層ユニットが、イエロ

82

は別の色記録写真要素に写真被写体の像と色を再現可能  
にする十分な画像情報を記録できる要素）の典型的な構  
造である。

【0193】

一、マゼンタ及びシアン色素像をそれぞれ生成するよう  
に構成される。好ましくは、青記録層ユニットはイエロ  
ー色素生成カプラーを含有し、緑記録層ユニットはマゼ  
ンタ色素生成カプラーを含有し、そして赤記録層ユニッ  
トはシアン色素生成カプラーを含有する。さらに、従来  
の像色素改良剤も記録層ユニットに導入することができる。

【0198】第一及び第二中間層並びにアンダーコート  
は、上述したような同じベヒクルを有することができる。  
アンダーコートを上述したようなハレーション防止  
層と置き換えることができ、ペロイドを省略することが  
できる。好ましくは、第一及び第二中間層は酸化された  
現像主薬掃去剤を含有して、酸化された発色現像主薬が  
1つの層ユニットから隣接する層ユニットに移動するの  
を防止する。一般的な酸化された現像主薬掃去剤には、  
バラスト化された（即ち、不動化された）ヒドロキノン  
及びアミノフェノール現像主薬が含まれる。

【0199】反射及び／又は透過スキャンによって、本  
発明の写真要素から画像情報を読み取ろうとする場合、  
カラーリバーサルフィルムでは目に心地よい画像を形成  
すること、又は多くのカラーネガフィルムでは、目で見  
て心地よいポジ画像を得るように、透過して露光するこ  
とができるネガ像を形成することが可能であるが、最早  
重要ではない。露光及び処理されたときに、第一、第二  
及び第三層ユニットが、色を含めた被写体の回収可能な  
記録を有することが単に必要なだけである。本来の色記  
録と同じようにこの目的のために偽の色記録も正に有用  
であり、実際、現実には三種類の色素像を生成することな  
く三種類の回収可能な色記録を生成することが可能であ  
る。スキャンだけを目的としたカラーネガフィルムは、  
マスキングカプラーを要しない。Bohan の米国特許第  
5, 038, 434号明細書には、プリントもしくはス  
キャンによる画像回収に等しく適したマスキングカプ

83

一を含有するカラーネガフィルムが開示されている。画像情報をスキャン回収するために特に適合させたカラー記録写真要素は、リサーチディスクロージャー、アイテム38957、XIV。「スキャン容易構成」、パラグラフ(1)に説明されている。さらに、スキャン画像回収に特に適合する色記録写真要素構成の、以下の最近発行の特許明細書の詳しい開示を参照することによって本明細書の内容とする：Sutton等の米国特許第5,300,413号及び同5,334,469号、Suttonの米国特許第5,314,794号及び同5,389,506号、Evans等の米国特許第5,389,503号、Simons等の米国特許第5,391,443号、Simonsの米国特許第5,418,119号、並びにGasper等の米国特許第5,420,003号各明細書。

【0200】カラー画像記録とは全く別個に情報記録を提供するために、カラー記録フィルムの縁部を改良することが、当該技術分野では継続的に行われている。例えば、縁部のサウンドトラックが、映画フィルムに提供されることが多い。縁部領域構成を改良することは、リサーチディスクロージャー、アイテム38957、XIV、

SQ-7 | B | G<sub>f</sub> | R<sub>f</sub> | G<sub>s</sub> | R<sub>s</sub> | S |、  
 SQ-8 | B<sub>f</sub> | G<sub>f</sub> | R<sub>f</sub> | B<sub>s</sub> | G<sub>s</sub> | R<sub>s</sub> | S |、  
 SQ-9 | B | G<sub>f</sub> | R<sub>f</sub> | G<sub>m</sub> | R<sub>m</sub> | G<sub>s</sub> | R<sub>s</sub> | S |、  
 SQ-10 | G<sub>f</sub> | R<sub>f</sub> | B<sub>f</sub> | G<sub>s</sub> | R<sub>s</sub> | B<sub>s</sub> | S |、  
 SQ-11 | G<sub>f</sub> | R<sub>f</sub> | B<sub>f</sub> | G<sub>m</sub> | R<sub>m</sub> | B<sub>m</sub> | G<sub>s</sub> | R<sub>s</sub> | B<sub>s</sub> |  
 S | 及び  
 SQ-12 | R<sub>f</sub> | B | G<sub>f</sub> | R<sub>f</sub> | G<sub>s</sub> | R<sub>s</sub> | S |

ここで、B、G、R及びSは、上述の定義と同じである。fは、スペクトルの同じ領域において記録する層ユニットの高感度又は最高感度である。mは、スペクトルの同じ領域において記録する層ユニットの中感度である。sは、スペクトルの同じ領域において記録する層ユニットの低感度又は最低感度である。

【0204】SQ-12では、2つのR<sub>f</sub>層ユニットが示されている。支持体から最も遠いR<sub>f</sub>層ユニットは、残りのR<sub>f</sub>層ユニットよりも非常の少ないハロゲン化銀塗布量を有し、ときにスキン層と称せられる。その機能は、緑記録層と比較したときの、当該赤記録層ユニットの位置のそれがない場合の好ましくない感度及びシャープネスを補正するために、赤記録に小さな感度増強を提供することである。

【0205】1種以上の本発明乳剤を含めることによって容易に改良することができるフルカラー記録層ユニットのさらに具体的例は、リサーチディスクロージャー、アイテム37038の、

XIX. カラーネガ例1

XX. カラーネガ例2

XXI. カラーリバーサル例1

XXII. カラーリバーサル例2

に記載されている。

84

「スキャン容易構成」、パラグラフ(3)に説明されている。

【0201】単独の青、緑及び赤記録層ユニットを備えたフルカラー記録写真要素を構成する別法として、スペクトルの同じ領域において記録する2層、さらには3層ユニットを提供することが通常行われる。これらの構成をとるもっとも一般的な理由は、他の層ユニットの低感度乳剤層を通過する前に、スペクトルの特定領域を記録する最高感度乳剤が露光する光を受け取ることを可能にするからである。これによって、感度及び画像シャープネスが増加する。種々の配列の層ユニットを有するカラー記録写真要素（スペクトルの同じ領域に対する露光を記録する少なくとも2つの別個の層ユニットを含む）は、リサーチディスクロージャー、アイテム38957、XI、「層及び層配列」に説明されている。

【0202】次ぎのものは多くの可能な追加の層ユニット順序（スペクトルの同じ領域に対する露光を記録する少なくとも2つの別個の層ユニットを含む）のほんの僅かな具体例である。

【0203】

【0206】フルカラー記録写真要素は、可視スペクトルのフルレンジにわたる露光を記録するために一般的に用いられる。ときには、カラー記録写真要素は、スペクトルの近紫外及び／又は近赤外の露光を記録するためにも用いられる。これを行う場合には、この目的のために、追加の層ユニットを用意することができる。

【0207】色素像生成写真要素を像様露光するための従来の都合のよいいずれの技法も本発明の写真要素を露光するのに用いることができる。ルクス秒の単位で測定される露光量・(E)は、ルクスで測定する露光照度(I)と秒で測定する露光時間(t<sub>i</sub>)との積である：  
 $E = (I) (t_i)$

【0208】普通の写真用途では、露光は10<sup>-5</sup>~10<sup>-3</sup>秒にわたり、比較的安価なカメラでさえも10<sup>-3</sup>~10<sup>-2</sup>秒の範囲に適合することができる。相反則に従うと、同じ積となる、種々の露光時間と種々の露光照度の組合せ（即ち、同じ露光量）は同じ画像濃度を生じる。実際は、写真要素の性能は、相反則からの種々の乖離を示し、通常、相反則不軌という。ところが、例えば相反則によると、全体的な露光量(E)を一定に維持すると、濃度と露光時間(t<sub>i</sub>)をプロットすると、不変の濃度曲線を生ずるはずであるが、実際は、濃度変化が見られる（相反則不軌）。他の点では類似しているデンプ

85

ン解膠された高臭化物 { 1 1 1 } 平板状粒子乳剤とゼラチン解膠された高臭化物 { 1 1 1 } 平板状粒子乳剤とを比較すると、デンプン解膠乳剤が、大きく減少した相反則不軌を示した（即ち、よりびつたりと相反則に従う）ことは全く予想外であった。

【0209】限定用途カメラ及びリサイクル可能カメラでのカメラ感度カラー記録写真要素の露光が特に考えられる。限定用途カメラ及び組み込みフィルム構成は、前記リサーチディスクロージャー、アイテム338957、セクションXVI. 「露光」、パラグラフ (2) の特定主題である。

【0210】リサーチディスクロージャー、アイテム36544 及び37038 を用いて、従来の写真要素構成並びにそれらの露光及び処理を具体的に説明したが、次ぎの文献を含む多くの他の文献も従来の構成を開示している：

【0211】James の、The Theory of the Photographic Process, 第4 版, Macmillan, New York, 1977; The Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, New York, 1993; Neblette's Imaging Processes and Materials, Van Nostrand Reinhold, New York 1988; 及びKeller, Science and Technology of Photography, VCH, New York, 1993。

【0212】

【実施例】次ぎの具体的な態様を参照すると本発明をさらに良く認識することができる。

#### 例1

この例は、FED増感されたカチオン性デンプン解膠高臭化物 { 1 1 1 } 平板状粒子乳剤によって実証される感度利点を、ゼラチン解こう剤を用いて調製した以外は同じように調製された乳剤と比較して説明する目的を有する。

#### 乳剤S1 (発明例)

8 Lの蒸留水と160 gの酸化されたろう質コーンスターチ（デンプン誘導体、STA-LOK（商標）140：4級アンモニウム基を含むように処理され、2質量%塩素漂白剤で酸化されている100%アミロペクチンで、窒素0.31質量%及びリン0.00質量%含有する）A. E. Staley Manufacturing Co., Decatur IL. 製）との混合物を85℃で45分間加熱して、デンプン溶液を調製した。40℃まで冷却した後、蒸留水を加えて、質量を8.0 kgに調整した。2 MのNaBr溶液26.5 mLを加え、pHを5.0に維持しながら飽和臭素水（～0.9ミリモル）2.0 mLを使用する直前に滴下した。

【0213】40℃及び乳剤析出をとおしてpH5.0に維持している激しく攪拌している前記デンプン溶液の反応容器に、2.5 MのAgNO<sub>3</sub> 溶液を200 mL/分で21秒間加えた。同時に、2.5 MのNaBr及び0.4 g/Lの臭素の塩溶液を、最初は200 mL/分で、その後、pBrを2.11に維持するのに要する速

86

度で加えた。そして、この溶液の添加を止め94 mLの前記塩溶液を1分間で添加し、反応容器の内容物の温度を1分間に1.67℃の割合で60℃まで高めた。60℃で10分間保持した後、AgNO<sub>3</sub> 溶液を240 mLを10 mL/分で1分間添加し、その添加速度を12分間に19 mL/分まで速めた。pBrを1.44に維持するために必要な速度で同時に塩溶液を加えた。添加を止め、2.94 M酢酸ナトリウムと1.00 M酢酸とからなる緩衝液40 mLを加えた。そして、AgNO<sub>3</sub> 溶液の添加を45分間に19 mL/分から54 mL/分まで速め、その後合計で2.4 LのAgNO<sub>3</sub> 溶液が加えられるまで、この流量を維持した。pBrを1.44に維持するために、2.5 MのNaBr、0.04 MのKI及び0.45 g/Lの臭素の溶液を同時に加えた。

【0214】得られた平板状粒子乳剤を、40℃で、pBr 3.26まで限外濾過により洗浄した。その後、銀1モル当たり27 gの骨ゼラチン（メチオニン含有率～55 μmol/gゼラチン）を添加した。この { 1 1 1 } 平板状粒子は、平均等価円直径3.8 μm、平均厚0.07 μm、及び平均アスペクト比5.4を有した。この平板状粒子集団は、この乳剤粒子の総投影面積の99%を構成した。

#### 【0215】乳剤G1 (対照)

蒸留水7. L中10 gの低メチオニン骨ゼラチン（メチオニン含有率<3 μmol/gゼラチン）及びNaBr 46 ミリモルの溶液に、40℃、pH5.0で、臭素水0.10 mLを加えた。40℃及び乳剤析出をとおしてpH5.0に維持している激しく攪拌している前記ゼラチン溶液の反応容器に、2.5 MのAgNO<sub>3</sub> 溶液を200 mL/分で21秒間加えた。同時に、2.5 MのNaBr及び0.4 g/Lの臭素の塩溶液を、最初は200 mL/分で、その後、pBrを2.11に維持するのに要する速度で加えた。そして、この溶液の添加を止め82 mLの前記塩溶液を1分間で添加し、反応容器の内容物の温度を1分間に1.67℃の割合で60℃まで高めた。そして、1.750 kgの種乳剤（0.042モルAg）以外は全て捨てた。この種乳剤を60℃で合計22分間保持した後、100 gの酸化された骨ゼラチン、蒸留水1 L、2 MのNaBr 15.3 mLを含み、40℃で2.0 mLの臭素水で予備処理した60℃に予熱されている溶液を加えた。その後60℃で、AgNO<sub>3</sub> 溶液を1.0 mL/分で1分間添加し、その添加速度を150分間に25 mL/分まで速め、合計で2453 mLのAgNO<sub>3</sub> 溶液が加えられるまで、この流量を用いた。240 mLのAgNO<sub>3</sub> 溶液が加えられるまで、塩溶液を同時に添加し、そして、0.45 g/Lの臭素水を添加した2.5 MのNaBr及び0.04 MのKIの新たな塩溶液を、残りの析出のあいだ、pBrを1.44に維持するために加えた。乳剤製造時間の合計は194分であった。この乳剤を40℃まで冷却し、pBr

87

3. 26まで限外濾過した。その後、銀1モル当たり12.4gの骨ゼラチン（メチオニン含有率 $\sim 55 \mu\text{mol/g}$ ゼラチン）を添加した。

【0216】得られた平板状粒子は、測定した、平均ECD、厚み、及び総粒子投影面積の比率に対する平板状粒子の割合のパラメーターに関して、乳剤S1と同じであった。

#### 【0217】エピタキシー

乳剤S1とG1のそれぞれの粒子上に以下の操作でエピタキシー堆積させた。激しく攪拌している1.0モルの乳剤アリコート、40℃で、0.25Mの $\text{AgNO}_3$ 溶液を加えてpAgを7.59に調節した。その後、1MのKIを5mLを加え、次いで3.77MのNaClを11mL加えた。そして青分光増感色素、アンヒドロ-5, 5'-ジクロロ-3, 3'-ビス（3-スルホプロピル）チアシアニンヒドロキンド、トリエチルアンモニウム塩を、ゼラチン色素分散体の形態で粒子の表面の飽和被覆量の80%の量で加えた。25分間攪拌した後、0.25MのNaCl溶液84mL及び0.25MのNaBr溶液84mLを加え、次いでAgI微粒子（ $\sim 0.05 \mu\text{m}$ ）乳剤8ミリモルを加えた。激しく攪拌しているこの混合物に、0.5Mの $\text{AgNO}_3$ を76mL/分で1.1分間添加した。

【0218】得られた乳剤の電子顕微鏡分析によると、この平板状粒子が主として平板状粒子コーナー及びエッジのところに位置するエピタキシャル堆積を有することがわかった。処方されたように、これらの堆積部は、銀量基準で42モル%塩化物、42モル%臭化物及び16モル%ヨウ化物の見かけのハロゲン化物組成を有した。

【0219】化学増感エピタキシを有する乳剤S1及びG1のそれぞれに、40℃で攪拌しながら、 $\text{NaSCN}$ （0.925ミリモル）、1, 3-ジカルボキシメチル-1, 3-ジメチル-2-チオ尿素（各乳剤に最適な量は同じであり、7.8 $\mu\text{mol}$ である）、ビス（1, 4, 5-トリメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート）金（I）テトラフルオロボレート（各乳剤に最適な量は同じであり、1.5 $\mu\text{mol}$ である）、3-〔3-〔（メチルスルホニル）アミノ〕-3-オキソプロピル〕ベンゾチアゾリウムテトラフルオロボレート（各乳剤に最適な量は同じであり、81 $\mu\text{mol}$ である）の溶液を加えた。その後、これらの乳剤を50℃で10分間加熱し、40℃まで冷却し、そして順に、1-（3-アセトアミドフェニル）-5-メルカプトテトラゾール（0.489ミリモル）、FED2（2.8 $\mu\text{mol}$ ）、及び4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラアザインデン（10ミリモル）を加えた。

#### 【0220】性能比較

増感した各乳剤S1及びG1を、反対側にハレーション

88

防止層を有する透明アセート支持体にコートした。これらのコーティングは、銀1.08g/m<sup>2</sup>、イエロー色素生成カプラー1.62g/m<sup>2</sup>、ゼラチン及び界面活性剤3.2g/m<sup>2</sup>のレイダウンを有した。ゼラチンとビス（ビニルスルホニルメチル）エーテルの溶液を、ゼラチン0.9g/m<sup>2</sup>及び硬膜剤72mg/m<sup>2</sup>でそれぞれオーバーコートした。各フィルムコーティングを、コダックラッテン™2Bフィルター及び0～4の濃度ステップタブレットをとおして濾過した5500K色温度のタングステン光源に対して0.01秒間露光した。露光したフィルムコーティングをKODAK FLEXICOLOR™ C-41 カラーネガフィルル処理を用いて処理した。

【0221】最小濃度（D<sub>min</sub>）、ガンマ及び感度を次ぎの表IIで比較した。感度は相対対数感度として報告する。1相対対数感度差の感度は、0.01LogE（Eはルクス秒で表す露光量）の露光量差に等しい。感度は、特性曲線の外挿直線部分と、特性曲線のD<sub>min</sub>部分の直線外挿との交点のところの特性曲線上で測定した。ガンマは特性曲線の直線部分の勾配である。

#### 【0222】

#### 【表2】

表II

乳 剤	D <sub>min</sub>	ガンマ	感 度
S1（発明例）	0.13	1.80	130
G1（対照）	0.10	1.97	106

【0223】表IIから、カチオン性デンプン解膠高臭化物〔111〕平板状粒子乳剤S1が、比較のゼラチン解膠乳剤G1よりも、感度がほとんど1ストップ（0.30LogE）高いことが明らかにわかる。1ストップの感度上の利点は、感度が2倍であることを意味する。具体的には、乳剤S1の24高い相対対数感度単位は、乳剤G1よりも0.24LogE感度が有利になる。

#### 【0224】例2

例1での乳剤G1を超える乳剤S1の感度の大きな利点は、一部はゼラチンをカチオン性デンプン解こう剤に代えた場合の既知の感度利点に起因するものであるが、また一部は予想外のものである。本例の目的は、FED増感剤が存在しないで、ゼラチンをカチオン性デンプン解こう剤に代えたことによって生じる感度利点の範囲を確かめることである。

【0225】FED増感剤を省略し、FED増感剤により生じるカブリ増加を抑制するのに使用した臭素酸化剤も省略して、乳剤S1及びG1を乳剤S2及びG2として再度作成した。例1の性能比較を繰り返した。次ぎの表に性能比較を示す。

#### 【0226】

#### 【表3】

表Ⅲ

乳 剤	D <sub>min</sub>	ガンマ	感 度
S 2 (FED なし)	0.11	1.85	107
G 2 (FED なし)	0.10	1.71	100

【0227】表ⅠⅠと表ⅠⅠⅠに報告した感度は、全て乳剤G2を基準とする。表ⅠⅠⅠからゼラチンをカチオン性デンプン解こう剤に代えると、0.07LogEの感度利点（当該技術分野で既に知られている）が生じたことは明らかである。この予想感度利点を乳剤S1に観察された0.24LogE感度利点から差し引くと、FED増感剤が存在する場合に予想外に追加された感度利点が0.17LogE（約1.5ストップ、0.15LogE）であることがわかる。

## 【0228】例3

本例の目的は、乳剤S1の粒子析出時に酸化剤が存在することに起因する最小濃度の利点を実証することである。本発明の要件を満たす乳剤S3を、析出時に添加した臭素酸化剤を省略した以外は乳剤S1と同様に析出させた。他の点は全て例1を繰り返した。報告された乳剤S1とS3の粒子特性は同じであった。乳剤S1、G1及びS3の性能を表Ⅳに比較する。

【0229】

【表4】

表Ⅳ

乳 剤	D <sub>min</sub>	ガンマ	感 度
S 1 (発明例)	0.13	1.80	130
G 1 (対照)	0.10	1.97	106
S 3 (発明例)	0.21	1.80	126

【0230】表Ⅳから、臭素酸化剤がなくても、カチ

表Ⅴ

乳 剤	D <sub>min</sub>	ガンマ	感 度
S 1 (pptn Br)	0.13	1.80	130
S 3 (Brなし)	0.21	1.80	126
S 4 (後pptn Br)	0.16	1.69	130

【0234】表Ⅴから、析出時の臭素添加ほど有効ではないが、析出（pptn）後の臭素添加が最小濃度を制限するのに有効であることはあきらかである。各乳剤S1、S3及びS4においても、カチオン性デンプン解こう剤をFED増感剤を組み合わせる用いる予想外の感度利点が見られた。

## 【0235】例5

本例の目的は、2当量画像色素生成カプラーの代わりに1当量画像色素生成カプラーを、FED増感されたカチオン性デンプン解膠高臭化物（111）平板状粒子と一

オン性デンプン解膠剤及びFED増感剤に起因する大きな予想外の感度利点がはっきりと残っていることが明らかにわかる。酸化剤を省略したことによる不利益はD<sub>min</sub>が0.11増加することである。最小濃度のこの増加は、カラーネガ画像形成等のいくつかの用途では順応できるが、例えば、カラープリントでは好ましくないであろう。従って、酸化剤を使用することが好ましいが、必須ではない。

## 【0231】例4

本例の目的は、析出後まで酸化剤添加を遅らせることが有効であることを実証することである。臭素を析出時には乳剤に入れないで、以下の操作によって析出後に添加した違いはあるが、乳剤S1適用したように例1を繰り返した。例乳剤S4を、析出前又は析出中は臭素を用いなかった以外は乳剤S1と同様に調製した。析出を終了した後、飽和臭素水（～0.013モル）28mLを、40℃で、希釈したNaOHでpHを5.0に維持しながら、攪拌している乳剤に添加した。pHを5.0に維持するのに必要なNaOHの量で示されるように、臭素水を添加後反応は2分間にわたった。この乳剤を限外濾過した。

【0232】例乳剤S1及びS4の測定された粒子パラメータは同じであった。乳剤S1、S3及びS4の性能を表Ⅴに比較する。

【0233】

【表5】

緒に用いた場合に達成される更なる感度増加を実証することである。

## 【0236】コーティングC1

例1のイエロー色素生成カプラーを、2当量イエロー色素生成カプラーN-〔2-クロロ-5-〔（ヘキサデシルスルホニル）アミノ〕フェニル〕-2-〔4-〔（4-ヒドロキシフェニル）スルホニル〕フェノキシ〕-4,4-ジメチル-3-オキソペンタアミドに代え、ゼラチン被覆量を4.32g/m<sup>2</sup>に増加した以外は、例1をS3の乳剤を用いて繰り返した。

91

## 【0237】コーティングC2

このコーティングは、乳剤S3を乳剤S1で置き換えた以外はC1と同じである。

## コーティングE3

このコーティングは、C1のイエロー色素生成カプラーを0.54g/m<sup>2</sup>の1当量イエロー色素生成カプラーOEC-10と置き換えた以外はC1と同じである。

## コーティングC4

このコーティングは、乳剤S3を乳剤S1で置き換えた以外はE3と同じである。

【0238】

【表6】

表VI

コーティング	酸化剤	カプラー	D <sub>max</sub>	ガンマ	相対感度
C1	なし	2当量	0.23	2.04	100
C2	あり	2当量	0.19	1.96	105
E3	なし	1当量	0.37	1.64	128
E4	あり	1当量	0.22	1.70	132

【0239】表VIから、2当量色素生成カプラーを1当量色素生成カプラーと置き換えると、0.27～0.28LogEの感度増加を生じたことが明らかにわかる。1ストップ(0.30LogE)いっぱいの感度増加は、感度が2倍となるので、FED増感されたカチオン性デンプン解膠高臭化物【111】平板状粒子乳剤に1当量画像色素生成カプラーを添加したことに起因する非常に大きな感度増加が達成されたことは明らかである。

92

【0240】1当量画像色素生成カプラーの置き換えによって最小濃度が増加したが、酸化剤を使用すると、

0.27LogEの感度増加を得るのに、僅かに0.03の最小濃度の増加を負担するだけであった。即ち、実現された感度利点に関して最小濃度の増加は非常に小さかった。

【0241】本発明の他の好ましい態様を請求項との関連において、次に記載する。

(態様1) フラグメント化可能電子供与性増感剤が、ハロゲン化銀粒子表面への吸着を容易にする部分を有する請求項1に記載の写真記録要素。

(態様2) 輻射線感受性ハロゲン化銀粒子が、銀量基準で70モル%超の臭化物を含有し、総粒子投影面積の70%超を占める平板状粒子を含む請求項1に記載の写真記録要素。

【0242】(態様3) 輻射線感受性ハロゲン化銀粒子が、銀量基準で少なくとも90モル%の臭化物を含有し、総粒子投影面積の少なくとも90%を占める平板状粒子を含む請求項1に記載の写真記録要素。

(態様4) フラグメント化可能電子供与性増感剤が、酸化の際フラグメント化して、-0.7と等しいか、又はよりマイナスの酸化電位を示すラジカルを提供する請求項1に記載の写真記録要素。

【0243】(態様5) カチオン性デンプンが水分散性の酸化されたカチオン性デンプンである請求項1に記載の写真記録要素。

(態様6) カチオン性デンプンが、 $\alpha$ -D-グルコピラノース反復単位を含有し、平均して、少なくとも1%の $\alpha$ -D-グルコピラノース反復単位が酸化によって開環された請求項1に記載の写真記録要素。

フロントページの続き

(72) 発明者 ケネス ジョセフ リード  
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14626,  
ロチェスター、ウエスト アミー レーン  
35

(72) 発明者 ビクター ピー、スカッシア  
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14626,  
ロチェスター、フォーチュン レーン 24  
(72) 発明者 ジェイムス アンソニー フライディ  
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14617,  
ロチェスター、シンプソン ロード 148